

Zeitschrift

für das

gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen

Internationales Fachorgan für das gesamte Gebiet der Pulver- u. Explosivstoffe
 General review for Explosives Revue générale des Explosifs
 Begründet von Dr. Richard Escales in München

Ueber explofible Ammonfalze.

Von H. Kast.

Untersuchungen aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung.

Die große Handhabungssicherheit der Ammonsalpetersprengstoffe führte anfangs zu der weitverbreiteten, auch in Fachkreisen vertretenen Ansicht, daß diese Sprengstoffe nur durch Sprengkapseln zur Detonation gebracht werden können, daß aber unbeabsichtigte, etwa durch Brand eingeleitete Explosionen nicht vorkommen könnten. Man legte daher in fast allen Ländern der Fabrikation dieser Sprengstoffe keine gesetzlichen Beschränkungen auf und gestattete die Anlage solcher Fabriken selbst inmitten bewohnter Bezirke. Diese Ansicht wurde schon durch die Explosionskatastrophe stark erschüttert, die am 28. November 1906 in der Roburitfabrik Witten stattgefunden hatte. Wenn auch dort eine unmittelbare Explosion des Ammonsalpetersprengstoffs nicht eingetreten war, so war doch aller Wahrscheinlichkeit nach ein infolge einer Selbstentzündung des Roburits ausgebrochener Brand die Ursache der Explosion eines Trinitrotoluol- und Kalisalpeterlagers. Dagegen war an einer zweiten großen Explosion in Würgendorf am 30. Juli 1916 zweifellos nur ein Ammonsalpetersprengstoff, Donarit, beteiligt. Dieser Sprengstoff war aus Geschossen entladen worden und lagerte in einer Menge von etwa 400 t zum Zwecke der Weiterverarbeitung zu Bergwerkssprengstoffen in eisernen Fässern an einer Berghalde. Es kann nun mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß der Sprengstoff durch die Sonnenhitze in Zersetzung und Brand geriet und daß die Ueberhitzung, die durch die Eisenfässer und durch die große Masse des Sprengstoffs begünstigt wurde, die Explosion herbeiführte.

Man könnte in diesem Zusammenhang von den Explosionskatastrophen absehen, die in neuester Zeit durch Ammonsalpeter oder ammonsalpeterhaltige Düngemittel verursacht wurden, da sie durch Sprengschüsse eingeleitet worden sind, wie die Explosion von zwei

Waggons Düngesalz aus Munitionsrückständen in Stolberg am 17. April 1920, die Explosion eines Waggons Ammonsalpeter in Kriewald am 26. Juli 1921 und die große Explosion in Oppau am 21. September 1921, wenn nicht auch hier eine Art von Massenwirkung in Frage käme, insofern, als das Eintreten der Explosion durch die vorhandenen großen Massen begünstigt wurde.

Außer durch die Masse kann aber die Explosionsfähigkeit durch gewisse Zusätze beeinflusst werden. Es ist bekannt, daß z. B. aluminiumhaltige Ammonsalpetersprengstoffe durch Flammzündung viel leichter zur Explosion kommen als solche ohne diesen Zusatz. Die Explosion von Ammonal in Felixdorf am 12. Dezember 1916¹⁾, Krümmel am 26. Mai 1920 und Blumau am 25. Mai 1922 legen davon ein beredtes Zeugnis ab.

Aber auch andere Zusätze oder Verunreinigungen außer Aluminium können hier ungünstig wirken und die Zersetzlichkeit befördern, und es war gerade bei der oben erwähnten Explosion in Witten ein Gehalt an Kaliumpermanganat, der nachweislich die Selbstentzündung verursacht hat. Der Beweis dafür wurde s. Zt. durch Versuche, die im Militärversuchsamtmittel zum Zwecke der Aufklärung der Explosionsursache angestellt wurden, erbracht. Bei diesen Versuchen wurde aber nur die Tatsache der möglichen Selbstentzündung festgestellt, den Gründen dafür aber nicht nachgegangen. Dies soll im nachstehenden ebenso wie für die durch unabsichtliche Vermischung von Ammonsalpeter und Chlorat verursachten Vorkommnisse geschehen.

Viel mehr als die anderen Vorfälle hat die Explosion von Oppau, über die besonders berichtet wurde²⁾,

¹⁾ Vgl. Födransperg, Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen. (1922) 47.

²⁾ Vgl. Kast, Sonderbeilage der Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, 1925 u. 1926.

die Aufmerksamkeit der Fachkreise auf die Explosionsfähigkeit der Ammonsalze gelenkt. Sie hat der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Veranlassung gegeben, das Verhalten dieser Salze vom sprengtechnischen Standpunkt aus an Hand der bisher bekannten Tatsachen näher zu prüfen.

Die Abhandlung ist in 5 Abschnitte eingeteilt:

1. Allgemeine Uebersicht über die Eigenschaften explosiver Ammonsalze.
2. Explosive Eigenschaften von Ammonsalpeter.
3. Sprengtechnische Eigenschaften des Ammonperchlorates.
4. Explosionsfähigkeit von Mischungen aus Ammonsalpeter und Kaliumperchlorat.
5. Explosive Eigenschaften von Düngesalzen.

I. Allgemeine Uebersicht über die Eigenschaften explosiver Ammonsalze.

Von H. Kast und A. Haid.

Die Explosionsfähigkeit der Ammonsalze beruht auf der Oxydierbarkeit des im Ammoniumrest enthaltenen Wasserstoffs und ist um so ausgeprägter, je kleiner (negativer) die Bildungswärme des Säurerestes ist. So ist das Ammonchlorat entsprechend dem ausgeprägt endothermischen Charakter seines Säureanhydrids ungleich weniger beständig und leichter explodierbar als der Ammonsalpeter; und das Ammonazid, das überhaupt keinen Sauerstoff mehr zur inneren Verbrennung liefert, verdankt seine explosiven Eigenschaften lediglich der negativen Bildungswärme seines Säurerestes. Es stellt unter den eben erwähnten Gesichtspunkten einen Grenzfall dar, in dem der Einfluß der einen der maßgebenden Komponenten aufgehoben ist. Der Vollständigkeit halber werden auch die Neuberechneten thermochemischen Konstanten dieses sprengtechnisch bemerkenswerten Ammonsalzes angeführt. Im übrigen sind es die Salze

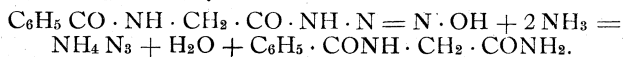
der salpetrigen und Salpetersäure,
der Chlor- und Ueberchlor-Säure,
der Uebermangan- und
der Ueber-(Di)-Chromsäure,

die zu exothermischer Umsetzung befähigt sind.

Salz der Stickstoffwasserstoffsäure.

Das Ammonsalz der von Curtius⁵⁾ 1890 entdeckten Stickstoffwasserstoffsäure, das **Ammonazid**, ist bereits nach allen Seiten eingehend untersucht worden. Im folgenden sollen daher seine Eigenschaften noch einmal zusammenfassend dargestellt werden:

Zur Darstellung des Salzes ging Curtius⁴⁾ von einer alkoholischen Lösung des Diazohippuramids aus, die mit Ammoniakgas gesättigt wurde. Die Reaktion verlief dann nach:



Aus dem alkoholischen Filtrat kann durch Aether reines Stickstoffammonium ausgefällt werden.

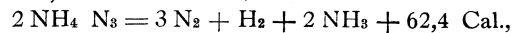
Das Stickstoffammonium ist nicht hygroskopisch, aber leicht löslich in Wasser und 80 proz. Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Die Substanz zeichnet sich durch eine sehr große Flüchtigkeit aus, bei längerem Liegen in einem offenen Gefäß an der Luft verschwindet es völlig. Durch vorsichtiges Erwärmen im Reagenzglas läßt es sich sublimieren, bei schnellem Erhitzen erfolgt Detonation bei ca. 160°. Die Art des Erhitzens ist für den explosiven

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 23. (1890) 3023.

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 24. (1891) 3341; Vgl. auch Chene!, Mém. poudr. salp. 8 (1895/96) 17.

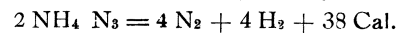
Zerfall durchaus nicht gleichgültig. Curtius und Rissom⁵⁾ gelang es, das Salz bis zu 170° im Schwefelsäurebad zu erhitzen, ohne daß eine Explosion eintrat. Bei dieser Temperatur hatte sich alle Substanz aus dem erwärmten Teil des Röhrchens verflüchtigt und an kälteren Stellen als Sublimat abgesetzt. Auf seine explosiven Eigenschaften ist es von Berthelot eingehend untersucht worden. Er bestimmte für die kristallinische Substanz die Bildungswärme aus den Elementen zu -19,0 Cal.⁶⁾ In der Literatur findet sich häufig noch -25,3 Cal. als Bildungswärme angegeben⁷⁾. Bei der Bestimmung dieser Zahl war Kampfner benutzt worden, dessen Bildungswärme um 9 Cal. zu klein angenommen worden war. Bei der Neubestimmung dieser Bildungswärme ist von Berthelot auch die Berichtigung der Bildungswärme des Ammonazids vorgenommen worden.

Bei der Explosion⁸⁾ zerfällt das Salz nicht in die Elemente, sondern nach:



wobei ein Gasvolumen von 1148 l/kg frei wird.

Der Zerfall in die Elemente nach:



würde zwar ein größeres Gasvolumen von 1406 l/kg liefern; in sprengtechnischer Hinsicht ist aber doch die erste Gleichung wegen der größeren Wärmetönung die günstigere. Die spezifische Energie beträgt 7290 kg/l, während sie nach der zweiten Gleichung nur 6740 kg/l erreicht. Die Explosionstemperatur hat Berthelot aus Druckmessungen zu 1350-1400° für die erste Gleichung bestimmt; für den Zerfall in die Elemente wurden 920° errechnet.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammonazids ist ungefähr von der Größenordnung des Nitroglycerinpulvers, also für einen Sprengstoff verhältnismäßig klein. Berthelot hat das Ammonazid auch mit dem französischen B. F.-Pulver verglichen und dabei folgende Werte (Tab. 1) für die Drucke in einer geschlossenen Bombe gefunden:

Tabelle 1.

Sprengstoff	Ladedichte Δ	Druck p	p/Δ
Ammonazid	0,1	842	1922
	0,2	1961	
	0,2	1884	11 713
	0,3	3514	
Nitrozellulosepulver	0,1	908	925
	0,1	943	
	0,2	1910	1920
	0,2	1930	

Das Ammonazid entwickelt also annähernd gleiche Drücke wie das Vergleichspulver.

Alle diese Eigenschaften: sehr großes Gasvolumen, niedrige Explosionstemperatur, verhältnismäßig langsame Zersetzung, lassen dieses Salz als idealen Stoff für ein Schießmittel erscheinen, doch steht der praktischen Verwendung die große Flüchtigkeit⁹⁾ im Wege, zumal die Dämpfe giftig sind und, schon in geringen Mengen eingeatmet, heftiges Unbehagen verursachen.

Bei Gegenwart von Sauerstoff, unter Verhältnissen, wie sie in der Berthelot'schen Bombe vorliegen, werden die explosiven Eigenschaften des Ammonazids ungleich heftiger, als bei der Zersetzung des Salzes für sich. Es

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 58 (1893) 273.

⁶⁾ Ann. chim. phys. 28 (1893) 138.

⁷⁾ Berthelot und Matignon, Compt. rend. 113 (1891) 677

⁸⁾ Berthelot und Vieille. Ann. chim. phys. (2) 7 (1894) 339; Bull. soc. chim. [3] 11 (1894) 744; Mém. poudr. salp. 8 (1895/96) 7-

⁹⁾ Curtius u. Rissom, Journ. prakt. Chem. 58 (273) 1898.

wirkt dann nicht nur die labile Anordnung im molekularen Bau und die negative Bildungswärme des Salzes beschleunigend ein, sondern es kommt auch noch die bei der Vereinigung des Ammoniakwasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser freiwerdende Energie hinzu.

Will und Lenze,¹⁰⁾ die die Angaben von Curtius über die Eigenschaften des Stickstoffammoniums bei ihren Untersuchungen über die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure bestätigt gefunden haben, kommen bezüglich der Detonierbarkeit des Salzes zu folgendem Standpunkt:

„Das Salz wurde wie Knallsatz in Pillen geformt und unter verschiedenen Drucken in Sprengkapseln gebracht. Als nun versucht wurde, die Sprengkapseln in der üblichen Weise durch Bickford-Zündschnur oder auch durch Aufsetzen einer Pille von Knallsatz oder Stickstoffsilber und nachherige Zündung, ja durch Zwischenschaltung der Ammonazidpillen zwischen die Pillen von Knallsatz in den Sprengkapseln, zur Detonation zu bringen, gelang es trotz zahlreicher Versuche auf keine Weise, die Detonation des Stickstoffammoniums herbeizuführen.

Dieselben Versuche wurden mit dem Diammoniumsalz¹¹⁾ angestellt. Hier muß bei Anfertigung der Pillen mit vorsichtig trocken gehaltenem Material sehr rasch gearbeitet werden, weil das Salz äußerst rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Auch hier wurde beobachtet, daß das Salz, welches im Reagenzglas an freier Luft rasch erhitzt, heftig detoniert, die Eigenschaft nicht mehr zeigt, wenn es in Pillenform in Sprengkapseln eingeschlossen ist. Es bedarf neuer Versuchsreihen, um die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens aufzuklären. Ein solches Verhalten wäre verständlich, wenn etwa die explosiven Eigenschaften dieser Substanzen bedingt wären durch das Auftreten freier Stickstoffwasserstoffsäure oder dem in ihr vorhandenen Rest N₃, so daß dem Ammoniumsalz, ehe es detonieren kann, die Gelegenheit zur Dissoziation, vielleicht sogar auch nur einer 2. Bedingung, nämlich Gegenwart von Sauerstoff resp. Luft gegeben sein muß, während in geschlossenen Räumen die Ammoniaksalze überhaupt nicht detonieren.“

Nach Ansicht des einen von uns (Kast) kann man nun wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß bei der Zersetzung des Ammoniumazids zunächst eine Dissoziation in Ammoniak und Stickstoffwasserstoff, der seinerseits sofort in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt, eintritt; da aber die Zersetzung von Ammoniak endothermisch verläuft und ihr außerdem der hohe Druck hinderlich ist, ist keine Möglichkeit zu einer weitergehenden Bildung von Stickstoff und Wasserstoff gegeben, wenn ihr nicht die Verbrennung des Wasserstoffs durch freien Sauerstoff zu Hilfe kommt. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Ammonsalpeter (s. diesen), wo aber im Gegensatz die Zersetzung der Stickoxyde durch den freien Sauerstoff gehindert wird.

Salze der Stickstoffsauerstoffsäuren.

Von den Salzen der Stickstoffsauerstoffsäuren veranschaulicht das **Ammonnitrit**¹²⁾ am deutlichsten den oben erwähnten Reaktionsverlauf, der bei ihm so leicht vonstatten geht, daß bereits das Zusammentreffen der

¹⁰⁾ Akten des Militärversuchsamts 1893.

¹¹⁾ N₂H₆, hergestellt nach Curtius durch Uebergießen von Stickstoffammonium mit einem Molekül Hydrazinhydrat und Eindampfen auf einer flachen Schale im Exsikkator oder Versetzen sehr konzentrierter wässriger Stickstoffwasserstoffsäure solange mit Hydrazinhydrat, bis Lackmus stark gebläut wird, und Stehenlassen der Lösung über Kalk und Schwefelsäure, und schließlich Umkristallisieren der auskristallisierten Substanz aus Alkohol.

¹²⁾ Berthelot, *Compt. rend.* 78 (1874) 102.

beiden Ionen genügt, ihn einzuleiten.¹³⁾ Es ist deshalb auch nicht möglich, das Salz durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung zu gewinnen, sondern nur durch Ausfällen des in Alkohol gelösten Nitrits mit Aether. Sörensen¹⁴⁾ hat es durch Einwirken von Stickstoffdioxyd auf Ammonkarbonat hergestellt, durch fraktionierte Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt und an Proben von 0,25 g die vollständige Zersetzung des Salzes bei 85–90° nach 1³/₄ Minuten

„ 75–80° „ 2 „
 „ 65–70° „ 4 „
 „ 55–60° „ 9 „

beobachtet. Es ist außerordentlich zerfließlich und kann nur unter Aether längere Zeit aufbewahrt werden. Aus der explosionsartigen Zersetzung des Salzes nach der Gleichung $\text{NH}_4\text{NO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 51,6 \text{ Cal.}$, die einer Gasentwicklung von 1050 l/kg entspricht, berechnet sich bei einer Explosionstemperatur von 2210° eine spezifische Energie von 9865 kg/l, die von keinem anderen Ammonsalz auch nur annähernd erreicht wird. Das Ammonnitrit wäre, genügende Beständigkeit vorausgesetzt, ein idealer Sprengstoff, während ihm so nur theoretisches Interesse zukommt.

Vom **Ammonnitrat**,¹⁵⁾ dessen Darstellung als bekannt vorausgesetzt wird, kann dies nicht ausgesagt werden. Seine Detonierbarkeit und damit sein Charakter als brisanter Sprengstoff ist im Gegensatz zu der Ansicht von Aufschläger¹⁶⁾ längst bekannt.¹⁷⁾

Die Zersetzung des Salzes nach der Gleichung $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 56 \text{ Cal.}$

wird aber selbst bei sehr starkem Initialimpuls und festem Einschluß nicht erreicht. Seine scheinbare Unempfindlichkeit gegen mechanische und kalorische¹⁸⁾ Einwirkungen hat daher auch dazu verleitet, das im Laufe der Zeit beim Transport zu harten Massen zusammengebackene Salz durch Sprengen zu lockern, wobei am 26. Juli 1921 in Kriewald eine ganze Eisenbahnwaggonladung explodierte.¹⁹⁾

Die Schwaden, die bei der Explosion von Ammonsalpeter entstehen, sind entsprechend der unvollständigen Umsetzung rotbraun gefärbt, sie bestehen daher nicht nur aus Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff im Sinne obiger Gleichung, sondern enthalten größere Mengen von Stickoxyd. Die von Berthelot²⁰⁾ angegebene Zersetzungsgleichung bei ungenügendem Initialimpuls (Erhitzung über 300°):



ist daher, wie neuere Versuche von Saunders²¹⁾ zeigen, dahin zu ergänzen, daß bei der Explosion sich Stickstoffdioxyd, Stickoxyd und Stickstoff in angenähertem Verhältnis von 2:4:5 bilden nach der Gleichung:



¹³⁾ Ueber Zersetzungsgeschwindigkeit vgl. Wegscheider, *Arndt, Planchard, Z. physik. Chem.* 36 (1901) 543; 39 (1901) 64; 41 (1902) 681; 45 (1903) 571; Veley, *Journ. chem. soc.* 83 (1903) 736; Biltz und Gahl, *Z. Elektrochem.* 11 (1905) 409; Meyer und Trutzer, *Z. Elektrochem.* 14 (1908) 69.

¹⁴⁾ Sörensen, *Ztschr. anorgan. Chem.* 7 (1894) 33. Vgl. ferner Biltz und Gahl, sowie Meyer u. Trutzer a. a. O.

¹⁵⁾ Ueber die allgemeine Literatur vgl. Kast, „Spreng- und Zündstoffe“, Braunschweig 1921, S. 317.

¹⁶⁾ *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffw.* 18 (1923) 120.

¹⁷⁾ Vgl. neuerdings Munroe, *Chem. met. eng.* 26 (1922) 535; 30 (1924) 621; Sherrick, *Army ordn.* 4 (1924) 329, 395 (Explosionsfähigkeit durch Zündladungen aus versch. Sprengstoffen unter versch. starkem Einschluß und versch. Dichte); Jones, *Army ordn.* 5 (1924) 599 und Gawthrop, *Army ordn.* 6 (1926) 47 (Einfluß der Temperatur); Schrimpf, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw.* 20 (1925) 152.

¹⁸⁾ Vgl. die neueren Versuche von Sherrick, *Army ordn.* 4 (1924) 237.

¹⁹⁾ Ueber weitere Explosionen in den Ver. St. v. A. vgl. Munroe, *Chem. met. eng.* 26 (1922) 535.

²⁰⁾ Berthelot, „Sur la force des matières explosives“, Paris 1883, II, 183.

²¹⁾ *Journ. chem. soc.* 121 (1922) 698.