

van Rijn am Ende seiner Untersuchungen gekommen ist:

„Man hat ausschliesslich auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung nicht das Recht, ein bestimmtes Urtheil auszusprechen über das Gefälschtsein oder Nichtgefälschtsein eines als Butter bezeichneten Productes, so lange die Analysenresultate nicht weit niedrigere Grenzen überschreiten als diejenigen, welche jetzt von den ausländischen Chemikern als maassgebend angenommen werden.“

Fasst man Alles zusammen, so kann man meines Erachtens den Herren Dr. Kirchner und Racine seine Anerkennung darüber nicht versagen, dass diese Forscher sich mittels eigener Anschauung ein Urtheil zu bilden gesucht haben über die Realität der angeführten Abweichungen.

Erwägt man, dass noch im verflossenen Jahre wiederholt bestrenommirte niederländische Händler in England gerichtlich verfolgt worden sind wegen Imports sogenannter gefälschter Butter, und dass in Belgien sogar vom 1. Januar dieses Jahres ab ein Gesetz in Wirkung tritt, welchem zufolge jede Butter, welche weniger als 25 cem tirtirt, unbedingt als gefälscht verweigert wird, so unterscheidet sich das Vorgehen der oben genannten Herren sehr vortheilhaft von dem derjenigen Sachverständigen, welche damit fortfahren, die schon längst bekannten und von verschiedenen Seiten durch eine grosse Anzahl von Untersuchungen erhärteten Resultate starrsinnig zu negiren, um durch dieses Verhalten einer unserer wichtigsten Industrien unverschuldet einen empfindlichen Schaden zuzufügen.

### Ueber Explosion von Mischungen brennbarer Dämpfe bez. Nebel mit Luft.

(Kurzer Bericht über einen am 22. April 1900 in der Sitzung des Bezirksvereins für Sachsen und Anhalt gehaltenen Vortrag.)

Von K. Kubierschky.

Vortragender schickte seinem Vortrag die Bemerkung voraus, dass seine Ausführungen und die zu Grunde liegenden Arbeiten in erster Reihe praktischen Erwägungen entsprungen seien und dass sie nicht den Anspruch erhöhen, ein abgeschlossenes Bild in wissenschaftlicher Abrundung über den Gegenstand zu bieten. Zum Thema übergehend knüpfte er daran an, dass wohl keine Naturerscheinung so früh und so lange die Gemüther der Menschen beschäftigt habe, als die der Gasexplosion. Eine ideale Gasexplosion stelle der Gewitterblitz dar, bei

dem eine grosse Luftmasse durch elektrische Entladung plötzlich hoch erhitzt und dementsprechend zur Expansion, bez. Explosion gebracht werde; auch die vulkanische Thätigkeit beruhe auf Explosion von gespannten Gasen. Im gewissen Sinne handele es sich fast bei jeder Explosion um eine Gasexplosion; Gasexplosion im engeren Sinne entstehe einmal durch plötzliche Entspannung von Gasmassen, die durch irgend welche Mittel vorher in hoch gespannten Zustand versetzt werden, das andere Mal durch momentane elektrische Erhitzung und endlich durch Auslösung einer in einer Gasmasse aufgespeichernden chemischen Energie.

Der letztere Fall bildete allein den Gegenstand der Betrachtungen, und zwar der Hauptsache nach in der engeren Abgrenzung, wo ein brennbarer Dampf oder auch, wie später gezeigt werden sollte, eine tropfbare Flüssigkeit mit Luft gemischt und zur Entzündung gebracht wird.

Von vorangegangenen Arbeiten auf dem Gebiete griff der Vortragende nur diejenigen von Roszkowski<sup>1)</sup>, sowie die aus dem Bunte'schen Laboratorium von Dr. Eitner und H. Trautwein<sup>2)</sup> heraus. Der Vortragende entwickelte weiterhin den Begriff der Explosion und insbesondere den der sogenannten Explosionsgrenze; er stellte dabei fest, dass die Explosionsgrenze thatsächlich mit der Sichtbarkeit der Erscheinung zusammenfalle und dass sich nicht unterhalb der durch die Sichtbarkeit gekennzeichneten Grenze durch einen gegebenen Anstoss unsichtbar eine Zersetzung der an sich reactionsfähigen Gase vollziehe<sup>3)</sup>; ebenso müsse unbedingt von einer eigentlichen Explosion gesprochen werden, auch wenn in kleinem Maassstabe die Reactionsgemische nur sehr langsam den Verbrennungsprocess fortleiteten, da im grossen Maassstabe und in geschlossenen Räumen bei den gleichen Mischungen heftige Explosionserscheinungen nicht ausbleiben könnten. Die

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie VII, Bd. 5, S. 485.

<sup>2)</sup> Bericht über die Verhandlungen des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern 1898, S. 108.

<sup>3)</sup> Es wäre denkbar, dass Mischungen von Luft mit einer zur sichtbaren Fortsetzung des Verbrennungsprocesses eben nicht ausreichenden Menge brennbaren Dampfes bei Einleitung einer Reaction von einem Ende aus mit einer Flamme oder mit dem elektrischen Funken in unsichtbarer Weise weiter aufeinander reagirten. Das geschieht indessen nicht. Unter den genannten Bedingungen hergestellte Mischungen von Luft mit Benzoldampf oder Schwefelkohlenstoffdampf zeigten selbst nach längerem Stehen nach versuchtem Anzünden unverändert den charakteristischen Geruch der betreffenden Dämpfe; eine Reaction war also nicht eingetreten.

typische Erscheinung bei der Explosion demonstrierte der Vortragende an Mischungen von Luft und Benzoldampf, die er in langsam ansteigenden Verhältnissen in einer Reihe hoher, je etwa ein Liter fassenden Glas-cylinder derart herstellte, dass er vermittelt einer auf eine Länge von 30 cm 1 cm fassenden und in  $\frac{1}{100}$  cbcm getheilten Pipette entsprechende Mengen Benzols abmass und zur freiwilligen Verdunstung innerhalb der Cylinder brachte. Es ist auf solche Weise leicht, bis zu einer Genauigkeit von 5 cbmm Benzol gleich wenig mehr als 1 cbcm Benzoldampf zur Abmessung zu bringen. Die so hergestellten Mischungen wurden einfach mit einem brennenden Spahn oder Licht entzündet.

Anknüpfend an die Versuche, die die Explosionsgrenzen und das allmählich ansteigende Explosionsmaximum deutlich zeigten, gab der Vortragende nachstehende Tabelle bekannt, deren Resultate auf Grund der vorbeschriebenen Methode ermittelt sind, soweit seine (des Verf.) Beobachtungen in Betracht kommen.

lente Mengen Benzol bez. Wasserstoff enthielten. Die Wasserstoffmischung wurde in der Weise hergestellt, dass eine abgemessene Menge Magnesiumband mit Schwefelsäure in einen der Cylinder zur Auflösung gebracht wurde. Die durch das Ohr zu schätzende Energie der Explosion war in beiden Fällen die gleiche, wohingegen durch das Auge die Wasserstoffluft-Explosion als die bei Weitem schnellere erkannt wurde. Eine Erklärung dieser Erscheinung mag darin gefunden werden, dass die Molecularbewegung des Wasserstoffes eine erheblich grössere als die des Benzoldampfes ist, andererseits darin, dass der Wasserstoff mit seinem erheblich kleineren Molecül gegenüber dem Benzol von vorn herein eine erheblich innigere Mischung mit Luft zulässt<sup>4)</sup>.

Eine Vergleichung der Explosionsbedingungen des Benzols mit denen des Alkohols ergab, dass die Explosionsgrenzen beim Alkohol nicht so weit als wie beim Benzol auseinander liegen, die Explosionsfähigkeit also eine geringere ist. Ferner wurde be-

Tabelle I.

Stoff	Untere Explos.- Grenze Proc.	Entsp. Proc. O <sub>2</sub>	Cal. p. cbm. verbranntes Gas	Tem- peratur Grad	Obere Explos.- Grenze Proc.	Beobachter
Benzol . . . . .	1,4	10,5	486	ca. 1350	4,7	Kubierschky
Toluol . . . . .	1,4	12,6	600	1590	—	"
Äthylalkohol . . . . .	4,0	12,4	614	1570	?	"
Methylalkohol . . . . .	7,8	11,5	632	1560	(18,0)	"
Aceton . . . . .	2,7	10,8	524	1440		"
Athyläther . . . . .	1,8	10,8	507	1390	5,2	"
Schwefelkohlenstoff . . . . .	4,1	12,3	512	1380	?	"
Wasserstoff . . . . .	9,5	4,8	293	870	64,7	Roszkowski
Kohlenoxyd . . . . .	14,3	7,2	470	1260	74,6	"
Methan . . . . .	6,0	12,0	576	1560	13,0	"
Leuchtgas . . . . .	7,0		360	1000	22,6	"
Benzin . . . . .	2,6				4,8	Eitner,
Pentan . . . . .	2,5				4,8	Trautwein
Benzol . . . . .	3,1				6,3	(Bunte)
Acetylen . . . . .	3,8				(40,0)	"
Methan . . . . .	6,4				12,8	"
Leuchtgas . . . . .	8,0				19,0	"
Wasserstoff . . . . .	9,5				66,3	"
Kohlenoxyd . . . . .	17,3				74,8	"
Wassergas (theor.) . . . . .	12,5				66,5	"

Dieselbe Tabelle enthält noch Ziffern, die den Untersuchungen von Roszkowski und Eitner und Trautwein (s. o.) entstammen.

Die in der Tabelle mitgetheilten Temperaturen für die unteren Explosionsgrenzen sind annäherungsweise ermittelt unter Benutzung der in Dingler's Polytech. Journal 1893 S. 238 von Stimpfl für höhere Temperaturen berechneten specifischen Wärmen der Gase. Als bemerkenswerth wurde die Explosion von Wasserstoff und Luft hervorgehoben und durch Versuche die Explosion zweier Mischungen demonstriert, die äquiva-

merkt, dass die bei Verbrennung des Alkohols entstehenden Verbrennungsgase eine

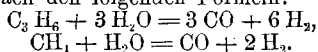
<sup>4)</sup> In der Z. f. phys. Chemie Bd. XXXV p. 342 zeigt Tanatar, dass in Mischungen von Propylen bez. Methan mit Wasserstoffknallgas das Propylen oder Methan vollkommen zu Kohlenoxyd (und Wasser) verbrennt, während der Wasserstoff sich scheinbar unverändert in dem Reactionsgemenge vorfindet. T. sagt: „Ich glaube, dass die einzig mögliche Erklärung dieser Erscheinung darin besteht, dass die Reactionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit Kohlenwasserstoffen viel grösser ist als dieselbe mit Wasserstoff, so dass in kurzer Zeit verhältnissmässig weit mehr Kohlenwasserstoff verbrennt als Wasserstoff.“ Diese Erklärung steht im

höhere specifische Wärme aufweisen, als die des Benzols, so dass der Alkohol gegenüber dem Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen als Explosionsmittel thatsächlich einen noch geringeren Werth aufweist, als seiner relativen Verbrennungswärme entspricht, so dass seine Verwendung als Brennstoff für Explosionsmotoren nur wiederholt als unrationell hingestellt werden muss.

Weiterhin führte der Vortragende in mehreren Versuchen die Explosionsfähigkeit des Schwefelkohlenstoffs vor und zeigte, dass seine Explosionsfähigkeit eine ausserordentlich grosse ist. Die Verbrennung setzte sich bei einem Mangel an Schwefelkohlenstoff fort bis zur sichtbaren Bildung von Schwefelsäurenebeln, während bei Überschuss des Brennstoffes eine starke Abscheidung von Schwefel bemerkt wurde. Eine Betrachtung der unteren Explosionsgrenze des Schwefelkohlenstoffs zeigte, dass die Entzündungstemperatur keinen Einfluss auf die minimal erforderliche Flammentemperatur bezüglich der Luftdampfemischung habe. Trotzdem die Entzündungstemperatur der Schwefelkohlenstoffdämpfe nach Versuchen des Vortragenden bei ca. 235° C., also erheblich niedriger als die des Benzols liegt, sind die Minimalflammentemperaturen der betreffenden Dampfmischungen fast gleich. Wie schon oben erwähnt, findet unterhalb der sichtbaren Explosionsgrenze keine erhebliche Fortsetzung der chemischen Reaction statt, ebenso wenig hat die Einwirkung des Sonnenlichtes einen bemerkbaren Einfluss auf die Verschiebung der Explosionsgrenze.

An einem Gemisch von  $C_6H_6$  und  $1\frac{1}{2} CCl_4$  in Mischung mit Luft zeigte der Vortragende, dass sich nach seiner Methode auch andere Reactionen als reine Sauerstoffverbrennungs-Processen studiren lassen. Die Bildung von Salzsäure wurde deutlich wahrgenommen. Auffallend war bei der Verbrennung des eben genannten Dampfluftgemisches die bei ziemlicher Langsamkeit sich zeigende starke Lichtwirkung; hervorgehoben wurde auch, dass das Dampfluftgemisch selbst brennt, während die betreffende Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündet werden konnte.

directen Widerspruch mit den obigen Ausführungen. Von vornherein ist es wenig wahrscheinlich, dass die Reactionsgeschwindigkeit bei den Kohlenwasserstoffen eine grössere sein soll. Eine Deutung der von Tanatar beobachteten Erscheinung mag darin gefunden werden, dass der Wasserstoff in der Mischung gleichsam eine katalytische Rolle spielt und als solcher thatsächlich zuerst verbrennt. Bei der hierdurch sich ergebenden hohen Temperatur wirkt das entstandene Reactionswasser ein auf die Kohlenwasserstoffe, und zwar bei Propylen und Methan nach den folgenden Formeln:



Ammoniakluftmischungen explodiren nicht, trotzdem nach den berechneten Flammentemperaturen die Explosionsmöglichkeit sich vermuthen lassen sollte.

Die in der Tabelle I bemerkbare Differenz zwischen den Ergebnissen des Vortragenden und denen von Eitner und Trautwein bezüglich Benzols wurde versucht dahin zu erklären, dass die letztgenannten beiden Autoren vielleicht mit Mischungen unter Wasser operirt und dabei übersehen hätten, dass Benzoldampf eine recht erhebliche Löslichkeit in Wasser besitzt<sup>5)</sup>. Nach angestellten Versuchen ist die Löslichkeit von Benzol in Wasser bei Zimmertemperatur etwa 1,6 g aufs Liter, entsprechend einem Löslichkeitsverhältniss von 4,5 Volumina Benzoldampf bei einem Druck von 760 mm. Diese Löslichkeit demonstrierte der Vortragende dadurch, dass er eine abgemessene Menge Benzolwasserlösung in einem abgeschlossenen Glas-cylinder mit Luft ausschüttelte und dadurch eine sehr energisch explodirende Mischung herstellte. Eine „Explosionsgefahr“ steht also nur in loser Beziehung zur Brennbarkeit der betreffenden Substanzen, wie hier der Benzolwasserlösung.

Betreffs der Explosionsfähigkeit schwer flüchtiger Brennstoffe, deren Anwendung für die Motorentechnik ja von allergrösster Wichtigkeit ist, ist darauf hinzuweisen, dass zur Herstellung von entsprechenden Knallgas-mischungen unter gleichzeitiger vollständiger Verdampfung Temperaturen nothwendig sind, die praktisch schliesslich zu grossen Schwierigkeiten führen. Aus nachstehender Tabelle geht hervor, wieviel bei einigen als typisch gewählten Körpern Knallgasgemenge Procent Dampf enthalten müssen, welchem Partialdruck diese Dampfmenge entsprechen und

<sup>5)</sup> Nach einem von der Chemiker-Zeitung 1900 p. 951 mitgetheilten kurzen Sitzungsbericht der Académie des sciences vom 15. October 1900 hat Meunier „Berechnungen“ angestellt, um das Mengenverhältniss festzustellen, welches am günstigsten für die Explosion von Gemengen von Luft mit Kohlenwasserstoffen ist. U. a. wurden für Benzol und Toluol die Werthe 7,04 bez. 6,93 Vol.-Proc. mitgetheilt; auch wird gesagt, dass die Entzündung von Benzolluftgemischen erst bei höherer Temperatur stattfindet. Die Versuche des Vortragenden, die übrigens ausserordentlich leicht zu controliren sind, zeigen, dass Benzol- oder Toluolluftmischungen bei gewöhnlicher Temperatur in verschiedener Abstufung und sogar theilweise sehr energisch explodiren und dass solche Mischungen erheblich weniger als von M. angegeben Brennstoff enthalten dürfen. Beiläufig erwähnt mag werden, dass zur vollkommenen (also auch rationellen) Verbrennung Benzol- oder Toluolluftgemische nach den Formeln

$C_6H_6 + 7,5 O_2 + 30 N_2 = 6 CO_2 + 3 H_2O + 30 N_2,$   
 $C_7H_8 + 9 O_2 + 36 N_2 = 7 CO_2 + 4 H_2O + 36 N_2$   
 nicht mehr als 2,6 bez. 2,2 Vol.-Proc. des Brennstoffs enthalten sollten.

welche Temperaturen sich für die Herstellung solcher Dampfgemische erforderlich machen.

der Körper, darunter gewöhnlichen Dachtheer, in einem Reagensglas, das durch ein ent-

Tabelle II.

Stoff	Formel	Luftexplosions- gemisch enthält	entspricht einem Druck von	entspricht einer Temperatur von
Xylol . . . . .	$C_8 H_{10}$	1,87 Proc.	14,2 mm Hg	48°
Naphtalin . . . . .	$C_{10} H_8$	1,64 "	12,5 " "	106°
Anthracen . . . . .	$C_{14} H_{10}$	1,20 "	9,1 " "	207°
Chrysen . . . . .	$C_{18} H_{12}$	0,94 "	7,1 " "	257°

Die Temperaturen wurden ermittelt nach der angenäherten Formel<sup>6)</sup>

$$t_x = \frac{T_w^n \cdot T_x^{760}}{273} - 273$$

in der  $t_x$  die gesuchte Temperatur ist,

$T_w^n$  die dem in Colonne 4 verzeichneten Druck entsprechende absolute Temperatur von gesättigtem Wasserdampf,

$T_x^{760}$  der absolute Siedepunkt des fraglichen Stoffes bei Atmosphärendruck.

Zur Herstellung von Explosionsgemischen für praktische Verwendung dürften aber die auf solche Weise ermittelten Minimaltemperaturen lange nicht ausreichen und es ergibt sich, dass man mit der Anwendbarkeit von höher siedenden Brennstoffen für Warmmotoren sehr bald eine praktische Grenze erreicht, wenn man darauf ausgeht, die betreffenden Stoffe wirklich in Dampfform überzuführen. — Thatsächlich ist zur Herstellung von Explosionsmischungen die Überführung des betreffenden Brennstoffes in Dampfform nicht nöthig; und es gelingt, durch möglichst ausschliessliche Anwärmung des betreffenden Brennstoffes bis etwa zur Siedetemperatur und rasches Darüberleiten von kalter Luft einen sehr feinen Nebel herzustellen, der sich in seinen Explosionswirkungen fast genau so verhält, wie ein brennbares Luftdampfgemisch. Der Vortragende führte auf solche Weise abgemessene Mengen verschiedener hochsieden-

sprechend vorgewärmtes Metallbad erhitzt wurde, in Nebelform über, leitete die entstandenen Nebel unbeanstandet durch enge Röhren weiter fort, fing sie in der pneumatischen Wanne auf und brachte sie zur Explosion.

Der Vortragende schloss seine Ausführungen mit dem Hinweis auf die Wichtigkeit der einschlägigen Verhältnisse für die an Bedeutung immer mehr zunehmende Industrie der Explosionsmotoren.

Der Guttman'sche Kugelhurm  
als Reactions- und Absorptionsturm.

Von Rudolf Heinz.

Zu den neuesten Erscheinungen auf dem Gebiete der Reactionsthürme gehörend, ist über das Functioniren des Guttman'schen Kugelhurms im Grossbetrieb noch sehr wenig in der Öffentlichkeit bekannt geworden. Vor einer auf meinen Vorschlag geplanten Aufstellung dieses Thurmes wurde von verschiedenen Seiten gewarnt und schwerwiegende Bedenken erhoben. Da denselben aber keine genügenden praktischen Erfahrungen zu Grunde lagen, wurde der Kugelhurm dennoch aufgestellt und im Sommer v. J. mit solchem Erfolg in Betrieb genommen, dass ich auf Grund meiner dabei gemachten Beobachtungen und gewonnenen Erfahrungen die erhobenen Bedenken als nicht zutreffend bezeichnen kann.

Es wurde nämlich die Behauptung aufgestellt, dass der Kugelhurm nicht so leistungsfähig sei, als er von dem Erfinder gepriesen wird, insbesondere aber habe er den Nachtheil, Zugschwierigkeiten in Schwefelsäuresystemen, im Falle seiner Anwendung als Zwischenthurm oder Gay-Lussac-Thurm, hervorzurufen. Ich kann nunmehr Nachstehendes darauf erwidern:

Die Kugeln werden mit folgenden Löchern hergestellt:

57 mm-Kugeln mit 7 mm-Loch für Salpetersäure und Salzsäure und mit 10 mm für Zwischenthürme und Gay-Lussac-Thurm;

<sup>6)</sup> Die Gleichung ist entwickelt nach der von Ramsay und Young ermittelten Beziehung, wonach, wenn  $T_1$  und  $T_2$  die absoluten Siedetemperaturen zweier Stoffe bei einem Drucke  $p$ ,  $T_1'$  und  $T_2'$  dieselben bei einem Drucke  $p'$  sind:

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2} + c(T_1' - T_1)$$

ist, wobei gleichzeitig  $c$  eine positive oder negative Constante ist, die meist sehr kleine Werthe hat und gelegentlich gleich Null wird. Für rohe Rechnungen kann also ohne Weiteres die einfachere Formel

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2}$$

angewendet werden, was auch oben geschehen ist, indem

$$T_1' = \frac{T_1 \cdot T_2'}{T_2} \quad \text{oder} \quad t_1' = \frac{T_1 \cdot T_2'}{T_2} - 273$$

wird.