

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 7.

17. Februar 1911.

Über die Lagerung von Benzin und anderen feuergefährlichen Flüssigkeiten.

Von THEODOR ROSENTHAL.

(Eingeg. 24. I. 1911.)

Der Benzintankbrand, der Ende November v. J. auf dem Gelände der Berliner Benzinlagerungsgesellschaft in Rummelsburg bei Berlin tagelang wütete, fünf große Reservoirs zerstörte und erhebliche Mengen Benzin vernichtet, reiht sich den zahlreichen Benzinbränden an, deren Ursache nicht recht erklärliech ist. Nach den Ermittlungen steht es fest, daß sich kurz vor dem Ausbruch des Feuers niemand in der Nähe der Benzinbehälter aufgehalten hat. Es ist also jede Unvorsichtigkeit, auf die der Brand zurückgeführt werden könnte, ausgeschlossen. Kurz zuvor hatte ein von Hamburg kommender Flußleichter seine Ladung in einen Landtank entleert, das Pumpen war beendet, und das Ventil der Pumpleitung schon wieder abgestellt, da erfolgte nach kaum 15 Minuten eine heftige Explosion eines Tanks, durch die er abgedeckt und das Dach eine beträchtliche Strecke fortgeschleudert wurde. Von dem brennenden Tank verbreitete sich dann das Feuer nach und nach über weitere vier Tanks aus. Die herbeigeeilten Feuerwehren beschränkten sich, da sie im übrigen zunächst nichts gegen den Riesenbrand auszurichten vermochten, darauf, die noch intakten Tanks — im ganzen waren 19 auf dem Lagerhof aufgestellt und von einem 4 m hohen Walle umgeben — durch Berieselung zu schützen. Drei von den Tanks brannten nach etwa 8—10 Stunden aus, während einer noch am folgenden Tage in Flammen stand, und ein zweiter sogar erst nach vier Tagen durch Über schwemmen mit Wasser gelöscht wurde, nachdem die Hauptmenge des in ihm enthaltenen Benzins durch Auspumpen entfernt worden war. Die Versuche, den Brand durch Überleiten von Kohlensäure zu löschen, waren erfolglos, trotzdem recht beträchtliche Mengen davon zur Anwendung gelangten, und ebensowenig führte das Überspritzen mit Tetrachlorkohlenstoff, dessen schwere, unverbrennliche Dämpfe sich über das brennende Benzin lagern und auf diese Weise einen Luftabschluß bewirken sollten, zum gewünschten Ziele.

Vor etwa zwei Jahren brannten in Blexen bei Nordenham gleichfalls fünf Benzintanks derselben Gesellschaft aus. Die Explosion des ersten Tanks, durch die das Dach etwa 30 m weit fortgeschleudert wurde, erfolgte auch damals während des Einpumpens einer frischen Füllung. Auch bei diesem Brände war jede Unachtsamkeit oder Fahrlässigkeit eines Arbeiters gänzlich ausgeschlossen. Es ist deshalb die Annahme nicht abzuweisen, daß die Entstehung beider Brände auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist; sie liegt wahrscheinlich bei

beiden in der Arbeitsleistung der Pumpen und der damit verbundenen Bewegung und Reibung des Benzins an den Rohr- und Gefäßwänden. Das Benzin ist ein Nichtleiter der Elektrizität; die beim Einpumpen desselben in die Tanks durch Reibung entstandene Elektrizität wird deshalb nicht abgeleitet, sondern bleibt im Benzin, und zwar anfangs, solange die ganze Tankfüllung noch in Bewegung ist, gleichmäßig durch die ganze Masse verteilt. Nach kurzer Zeit wandert aber nun die elektrische Ladung und sammelt sich in den Randpartien und an der Oberfläche des Tankinhalts an. Während sie sich jedoch an den Tankwänden mit der hervorgerufenen entgegengesetzten Elektrizität still ausgleichen kann, ist das an der Oberfläche nicht der Fall. Hier gelangt die elektrische Erregung im Benzin zu beträchtlicher Spannung, die zu einem Ausgleich mit der Elektrizität der Tankdecke unter Funkenbildung führt. Durch den Funken ist aber die Möglichkeit der Zündung des in dem Tank über dem Benzin lagernden Gemisches von Luft und Benzindämpfen gegeben. Eine Entzündung wird allerdings deshalb noch nicht immer erfolgen; es können vielmehr folgende Fälle eintreten: der elektrische Funken führt zur Explosion, wenn sich der Sauerstoffgehalt des Benzindampf luftgemisches innerhalb der ziemlich engen Grenzen bewegt, die das explosive Gemisch besitzen muß; er entzündet das flüssige Benzin, wenn zu wenig Benzindampf über dem Benzinspiegel vorhanden ist; er ist unschädlich, wenn der Sauerstoffgehalt in dem Raum über dem Benzinspiegel zu gering ist, als daß er die Verbrennung unterhalten könnte. Alle drei Fälle können eintreten.

Will man die Entzündung durch elektrische Funken vermeiden, so kann man zwei Wege einschlagen: entweder muß man das Benzin zu einem Leiter der Elektrizität machen, oder man muß dem Gas- und Dämpf gemisch über dem Benzin eine solche Zusammensetzung geben, daß eine Entzündung nicht eintreten kann. Und beide Wege sind gangbar; den ersten benutzen die chemischen Waschanstalten, indem sie dem Benzin die Lösung einer Seife oder eines ähnlich wirkenden Körpers zusetzen. Sie haben dadurch erreicht, daß die früher in den Wäschereien so häufigen „Selbstentzündungen“ des Benzins aufgehört haben. Aber dieser Weg ist nicht immer anwendbar; denn das Benzin wird durch den Zusatz der Seifenlösung für alle sonstigen Zwecke unbrauchbar. Da bleibt also nur der zweite Weg übrig, nämlich dem Gas- und Dämpf gemisch eine solche Zusammensetzung zu geben, daß eine Entzündung nicht möglich ist. Das ist aber mit Sicherheit nur dann zu erreichen, wenn der Sauerstoff völlig oder doch wenigstens bis auf ganz geringe, absolut unschädliche Mengen ausgeschlossen wird. Man muß also die Luft durch andere, nicht oxydierende Gase, sog. „Schutzgase“ ersetzen, zu denen theoretisch zwar fast alle

Gase gehören mit Ausnahme des Sauerstoffs, von denen jedoch praktisch im wesentlichen nur Kohlensäure und Stickstoff in Betracht kommen.

Bei der Konstruktion der Lager oder der Transportbehälter, in denen Benzin oder andere feuergefährliche Flüssigkeiten (Alkohol, Äther, Ester, Benzol und Homologe, Petroleum, Terpentinöl usw.) unter Schutzgasen aufbewahrt oder transportiert werden sollen, ist allerdings ferner noch zu beachten, daß die Anwendung dieser Gase zwangsläufig erfolgt, und daß dafür gesorgt wird, daß sie auch dauernd in dem Behälter bleiben, daß bei keiner Manipulation Luft in denselben hinein gelangen kann. Das beste System wird illusorisch, wenn sein richtiges Funktionieren von der Achtsamkeit des bedienenden Arbeiters abhängt; erst dann ist die notwendige Sicherheit gegeben, und die Unzuverlässigkeit und das Belieben des Arbeiters ausgeschaltet, wenn die Schutzgase zwangsläufig geführt werden, wenn ein etwa eintretender Defekt an den Gefäßen selbst, an deren Armatur oder den zugehörigen Rohrleitungen sich an den Abfüllvorrichtungen sofort kenntlich macht. Dazu ist freilich noch eine ganze Reihe sehr sinnreicher Einrichtungen, incinanderliegende Doppelteilungen und -armaturen notwendig. Trotzdem können aber die gegenüber denen einer einfachen, gewöhnlichen Einrichtung etwas höheren Kosten einer solchen Schutzanlage nicht ins Gewicht fallen; handelt es sich dabei doch nicht nur um die Erhaltung und Sicherung großer sachlicher Werte, sondern um die höchsten Güter überhaupt, um Menschenleben. Allerdings sind die beiden Riesenbrände in Rummsburg und Blexen in dieser Beziehung noch recht günstig verlaufen, da niemand verunglückt ist. Das ist aber doch nur einem sehr glücklichen Zufalle zu danken. Wie leicht hätten die weit fortgeschleuderten Abdeckungen unermeßliches Unglück herbeiführen können!

Außerdem ist doch aber noch zu berücksichtigen, daß die wirtschaftlichen Vorteile einer solchen Anlage (erleichterte Konzession, niedrigere Feuerversicherungsprämie, billigerer Bezug des zu lagern den Materials, geringere Verantwortlichkeit usw.) die höheren Investierungskosten sehr bald wettmachen.

Alle Anlagen, in denen feuergefährliche Flüssigkeiten unter Schutzgasen gelagert sind, sind ohne weiteres natürlich auch gegen das Übergreifen eines außerhalb wütenden Feuers und ebenso gegen jede Blitzgefahr vollkommen geschützt. Keine der Maßnahmen, die man in dieser Beziehung sonst noch treffen könnte, bietet genügenden Schutz. Auch die leichte, freitragende Deckenkonstruktion der Tanks, die, wenn sie auch natürlich nicht den Brand verhüten kann, doch die Folgen einer Explosion abschwächen sollte, hat sich, wie die letzten Brände gezeigt haben, ganz und gar nicht bewährt.

Gegen das System der Lagerung feuergefährlicher Flüssigkeiten unter Schutzgasen ist der Einwand erhoben worden¹⁾, „daß es nicht in allen Fällen anwendbar sei, n. a. deshalb nicht, weil das unter Druckgas lagernde Benzin durch die nicht brennbaren Gase imprägniert und dadurch die Explosionsfähigkeit und der Nutzwert des Benzins vermindert werden könne.“

Nach Untersuchungen, die von G. Just²⁾ im Leipziger Institut unter Leitung Prof. Dr. W. Ostwalds ausgeführt wurden, absorbiert bei dem praktisch allein in Betracht kommenden Drucke von $\frac{1}{2}$ Atm. und einer Temperatur von 15° 1 l Alkohol 4,7 l Kohlensäure, 1 l Benzin und 1 l Petroleum ca. 4 l Kohlensäure.

Die Absorption des Stickstoffs ist wesentlich geringer; sie beträgt bei 1 l Alkohol 0,21 l Stickstoff, 1 l Benzin und 1 l Petroleum ca. 0,15 l Stickstoff.

Bei der Vergasung des Benzins und des Alkohols werden die absorbierten Gase wieder frei. Ihre Menge kommt jedoch — selbst bei der Kohlensäure — gegenüber dem großen Gasvolumen, das sich aus einem Liter der genannten Flüssigkeiten entwickelt, gar nicht in Betracht; denn 1 l flüssiger Alkohol gibt bei der Verdampfung etwa 380 l Alkoholdampf und 1 l flüssiges Benzin etwa 250 l Benzingase. Zur Verbrennung müssen diesen Gasen vor dem Eintritt in den Explosionszylinder noch etwa 10 000 l Luft beigemischt werden, um den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff zu erhalten. Diese 10 000 l Luft enthalten nun aber bereits etwa 8000 l Stickstoff. Es ist also für den Verbrennungsprozeß praktisch ganz gleichgültig, ob zu dieser Menge Stickstoff noch 4 l vorher absorbiert Kohlensäure hinzukommen oder nicht.

Bei Anwendung von Stickstoff kommen, wie die angeführten Zahlen zeigen, noch geringere Absorptionsmengen in Betracht.

Von einer Beeinträchtigung des Brennwertes oder der motorischen Leistung der feuergefährlichen Flüssigkeit durch die Anwendung nichtoxydierender Schutzgase kann sonach keine Rede sein. Wohl aber dürfte anderseits die Wertminderung, die das Benzin durch Verdampfen in offenen oder schlecht verschlossenen Gefäßen erfährt, ganz erheblich ins Gewicht fallen.

[A. 18.]

Über die Bildung von Eisenbisulfid in Lösungen und einige Reaktionen der Thionate.

VON WALTER FELD, Linz a. Rh.

(Eingeg. d. 19.I. 1911.)

Nach Abfassung meines Vortrages (d. Z. 24, S. 97 ff. [1911]) erfuhr ich, daß bereits vor mir eine der von mir mitgeteilten Entstehungsweisen von Eisenbisulfid aus wässriger Lösung durch Carpenter und Linder beobachtet wurde, nämlich die Bildung des Bisulfids aus Eisenthiosulfat bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Im Mai 1910 berichtete ich in der Jahresversammlung des Vereins deutscher Chemiker in München über meine Untersuchungen, welche in dieser Zeitschrift niedergelegt sind. Im September 1910 machte mich Dr. Colman aus London darauf aufmerksam, daß in einem älteren Jahrgang des „Annual Report on Alkali etc. Works“ bereits Mitteilungen über die Bildung von Eisenbisulfid enthalten seien. Herr R. Forbes Carpenter, Generalinspektor der Chemischen Fabriken Eng-

¹⁾ Petroleum 6, Nr. 3.

²⁾ Z. physikal. Chem. 37, 354.