

Das so im Filtrat enthaltene Zink ist dasjenige, welches bei der Verdünnung des Ammoniaks beim Waschen auf dem Filter als Hydrat zurückbleibt und hier für diese Methode nicht weiter in Betracht kommt, da der Niederschlag nicht von der Zinklösung getrennt wird.

Das Eisenhydroxyd wurde nun in Salzsäure gelöst, entsprechend verdünnt, wieder mit Ammoniak gefällt, filtriert und dieser Vorgang ebenfalls nochmals wiederholt. Das nun jetzt im Filtrat vorhandene Zink ist das vom Niederschlag eingeschlossen gewesene und wurde gewichtsanalytisch als Sulfid zu 0,0081 g Zn gefunden (= 3,24% der angewandten Gewichtsmenge Zink von 0,25 g).

Ein nun auf gleiche Weise dargestellter Eisenniederschlag wurde mit Wasser auf gleiches Volumen wie bei der Titerstellung gebracht, 10 ccm Kaliumferrocyanidlösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer Zinklösung (5 g auf 500 ccm) zurücktitriert. Ein weiterer Niederschlag von gleicher Gewichtsmenge, aber ohne Zink, wurde bei gleichem Volumen ebenfalls mit 10 ccm Kaliumferrocyanidlösung zum Sieden erhitzt und mit Zinklösung zurücktitriert. Beide Titrationen ergaben:

Eisenniederschlag ohne Zink + 10 ccm K_4FeCy_6 10,00 ccm Zn-Lös.
Eisenniederschlag mit Zink + 10 ccm K_4FeCy_6 9,19 ccm Zn-Lös.
Demnach verbrauchte Menge Kaliumferrocyanidlösung 0,81 ccm.

Dies entspricht 0,0081 g Zink oder 3,24% der angewandten Zinkmenge von 0,25 g.

Zur Kontrolle wurde auch noch das Filtrat dieses bei Gegenwart von 0,25 g Zink erzeugten Eisenniederschlags titriert und folgendes gefunden:

0,25 g Zink (Titer)	24,9 ccm K_4FeCy_6
Filtrat	24,1 ccm K_4FeCy_6
Demnach verbrauchte Zinklösung	0,8 ccm,

entsprechend 0,008 g Zink oder 3,2% der angewandten Zinkmenge.

Vorstehende Resultate decken sich demnach bis auf kleine Differenzen, die als Analysenfehler zu bezeichnen sind. Daraus ist zu ersehen, daß das vom Eisenhydrat eingeschlossene Zink an der Ferrocyaninzinkbildung quantitativ teilnimmt, und demnach in dieser Beziehung kein Fehler auftreten kann.

Gleiche Versuche wurden nun auch bei Gegenwart von verschiedenen Mengen Mangan vorgenommen, und nur vor der Fällung mit Ammoniak eine genügende Menge Bromwasser zugesetzt, was bei Anwendung dieser Methode auf Erze überhaupt notwendig ist, da auch noch die Sulfide bzw. der Schwefelwasserstoff von der Kupfer-, Blei- und Cadmiumfällung zerstört werden müssen.

Die erhaltenen Ergebnisse waren dieselben, und es hatte demnach auch das Mangan und Brom keinerlei hinderliche Wirkung auf die Ferrocyanalkalium-Zinkreaktion.

Nach dieser Methode wurden von vielen Erzen, teils manganfreien, teils manganhaltigen, Untersuchungen vorgenommen. Wie die nachstehenden Ergebnisse zeigen, wurde mit der genau ausgeführten Schaffner'schen Modifikation gut übereinstimmende Resultate erhalten. Hierzu muß bemerkt werden, daß hierbei die größte Spannweite der Differenz mit der Schwefelnatriummethode angegeben ist.

	Na ₂ S-Methode	K_4FeCy_6 -Methode
Erz (manganhaltig)	45,07%	45,04% Zn
Erz (ohne Mangan)	35,15%	35,10% „
Geröstetes Erz (manganhaltig) . . .	46,99%	46,95% „
Geröstetes Erz (ohne Mangan) . . .	31,59%	31,66% „

Ausführung des Verfahrens: 2—5 g des gut vorbereiteten Durchschnittsmusters werden in einem entsprechenden Kochbecher mit 20—25 ccm konz. Salzsäure übergossen, auf dem Sandbad oder Drahtnetz erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist, und unter Zusatz von 10—25 ccm Salpetersäure weiter erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Sodann wird nach Entfernung des Uhrglases bis zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure durchfeuchtet und nochmals eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu entfernen. Nun wird mit 20—50 ccm Salzsäure aufgenommen, in einem 250 oder 500 ccm Kolben gespült, auf etwa 200 bis 400 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, um einer vollständigen Lösung sicher zu sein, und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung kalt geworden, und Sättigung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke des Kolbens auf, schüttelt gut durch und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm in einen Kochbecher mit Bromwasser behandelt, erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist, mit 25 ccm Ammoniak das Eisen und Mangan gefällt und wieder bis zum Sieden erhitzt. Bei Beginn des Siedens wird von der Flamme

weggenommen und mit der eingangs erwähnten Kaliumferrocyanidlösung titriert, bis ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit in die genannte essigsäure Eisenchloridlösung getüpfelt durch Blaufärbung den Überschuß von Ferrocyanalkalium anzeigt; hierbei ist zu beachten, daß das Volumen der zu titrierenden Lösung annähernd gleich der des Titers ist.

Die Titerstellung wird in der schon beschriebenen Weise durchgeführt, indem man 0,25 g chemisch reines Zink in 4—5 ccm Salzsäure (entsprechend der Probe) löst, mit 25 ccm Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und titriert.

Um die Zeit zur Ausführung dieser Methode noch etwas zu verkürzen, wurde versucht, die salz-salpetersaure Lösung nach vollständigem Aufschluß des Erzes direkt zu verwenden. Es wurde hierbei in der Weise vorgegangen, daß nach entsprechender Neutralisation der auf rund 200—400 ccm verdünnten Lösung mit Ammoniak (um die Salpetersäure unwirksam zu machen) nach dem Wiederaußen mit 20—40 ccm Salzsäure Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, oder aber auch mit Schwefelammon versetzt wurde, so daß die Lösung noch sauer bleibt.

Auch kann man natürlich auch den Aufschluß wie bei der Schwefelnatriummethode vornehmen und die schwefelsaure Lösung in dem Kölben mit Natriumthiosulfat behandeln.

Die nach diesen beiden Arbeitsweisen erhaltenen Resultate waren ebenso genau wie die nach der zuerst angegebenen Vorschrift.

[A. 58.]

Über eine Knallgasexplosion in der Stahlflasche.

Von LOTHAR WÖHLER, Darmstadt.

(Eingeg. 29. 5. 1917.)

Infolge einer Knallgasexplosion in der mit Wasserstoff gefüllten Stahlflasche nach ihrer Auffüllung mit Sauerstoff, welche sich im Jahre 1902 mit schwerem Sach- und Personenschaden ereignete¹⁾, wurde die schon damals vielfach benutzte Einrichtung der Links- bzw. Rechts gewinde für die Flaschenventile, Reduzierventile, die Anschlußmuttern der Füllbügel und Verschlußmuttern der Flaschenventile je nach dem Gasinhalt auch polizeilich angeordnet. Explosionen von Stahlflaschen mit komprimierten und insbesondere verflüssigten Gasen durch physikalische Ursachen werden trotzdem freilich auch seither noch häufig beobachtet, sei es durch Aufplatzen der Flaschen infolge Überbeanspruchung des Materials oder durch fehlerhafte Stellen desselben, sei es insbesondere bei Sauerstoffflaschen durch Ausbrühen der organischen Bestandteile der Reduzierventile²⁾ infolge Selbsterhitzung bei Öffnung der Flasche mit plötzlicher Druckvergrößerung im Ventil. Die gefährlichen Knallgasexplosionen aber wurden seither durch die genannten Einrichtungen mit Sicherheit verhütet.

Das scheint jetzt als Folge der großen Ansprüche an die Industrie und der damit verknüpften Lockerung der strengen Vorschriften anders werden zu wollen, wie mehrere Fälle in letzter Zeit gelehrt haben, deren einer in Cöln beobachtet wurde infolge Einfüllung von Sauerstoff in Wasserstoffflaschen oder umgekehrt, deren anderer im Eisenbahn-Werkstättenamt Darmstadt mit noch größerem Personen- und Sachschaden verließ und deshalb zur allgemeinen Warnung mitgeteilt werden soll.

In eine leere Sauerstoffflasche war seitens des liefernden Werkes durch eine Reihe von Unterlassungen und Versehen Wasserstoff eingefüllt worden. Der Irrtum wurde vom Verbraucher erkannt, die Flasche zurückgeschickt, und nunmehr wurde, ohne den Wasserstoff ganz oder überhaupt wieder zu entleeren, Sauerstoff darauf gefüllt. Bei der Verwendung dieses Gasgemenges trat dann die furchtbare Explosion ein, welche drei Arbeiter tötete, mehrere schwer und leicht verletzte. Die Stahlflasche von 40 l = 6 cbm Gasinhalt wurde in ganz kleine Stücke zerrissen. Von wenigen größeren war das Flaschenstück mit der verstärkten Brust von etwa Handbreite und Länge das größte; es wurde 100 m weit geschleudert. Durch die Gewalt der Explosion wurden fast alle Fensterscheiben des Werkstättenamts zertrümmert, die beiden Türen hinausgedrückt, durch die Flaschenstücke die Wasser-, Luft- und Heizleitungen sowie die elektrischen Leitungen durchschlagen. Eine neben der explodierten Flasche stehende eben entleerte andere Sauerstoffflasche von 40 l wurde in der Mitte durchgerissen und stark nach innen eingedrückt. Der eiserne Wagen, auf dem die beiden Flaschen lagen, war vollständig in kleine Stücke zerrissen, die Wände der Halle waren stark be-

¹⁾ Rüssig, Angew. Chem. 15, 717 [1902]; Wiss. Z. f. kompr. u. verfl. Gase 6, 13 [1903].

²⁾ Vgl. z. B. Langen, Angew. Chem. 15, 1307 [1902].

schädigt, die 12 cm starke Eisenbetondecke wurde an mehreren Stellen durchschlagen, auch der Kessel der daneben befindlichen Lokomotive von 16 mm Wandstärke war verschiedentlich durchlöchert worden, alles Zeichen ähnlich den Explosionserscheinungen einer Granate oder Fliegerbombe, wie man sie eben als starke Knallgaswirkungen kennt.

So entsteht nun die Frage, wie es möglich ist, in eine Sauerstoffflasche mit Rechtsgewinde Wasserstoff einzufüllen zu können; denn es versteht sich, daß die industriell bedeutende Erzeugerin der Gase vollkommen vorschriftsmäßige Einrichtungen besitzt und durchaus sachgemäße Anordnungen zur Verhütung solcher Unfälle getroffen hat, die, wie erwähnt, bisher auch völlig genügt haben, solange das Material der Verschlußmuttern und der Ventile gleichmäßig aus Messing oder Rotguß bestand. Neuerdings werden nun aus bekannten Gründen Verschlußmuttern aus Eisen benutzt. Diese eisernen Verschlußmuttern sind instande, nicht nur, wie man jetzt immer mehr beobachtet, das Gewinde des Ventilstutzens aus weichem Messing zu überdrehen und zu verderben, sondern, was viel gefährlicher ist, bei Anwendung einer eisernen Mutter mit falschem Gewinde es direkt zu überschneiden. In der Tat zeigt das Verschlußventil der explodierten Sauerstoffflasche ganz deutlich, daß es durch ein Linksgewinde überschnitten wurde, und da die Anschlußmuttern im Füllstand für die komprimierten Gase aus Messing sind, so kann die Überschneidung durch diese nur vollen werden sein, begonnen wurde sie wohl durch die eiserne Mutter, die mit Hilfe eines Schraubenschlüssels durch unwissende Arbeiter entweder beim Erzeuger oder beim Verbraucher entgegengesetzt aufgeschraubt worden sein kann. Das so überschnittene Gewinde der explodierten Flasche gestattete daher auch, sowohl ein Reduzierventil mit Rechtsgewinde als eines mit Linksgewinde aufzuschrauben. Ich habe demnach tatsächlich mit dem Schraubenschlüssel leicht eine eiserne Verschlußmutter mit Linksgewinde aufdrehen können auf das Rechtsgewinde eines neuen Draegerschen Messingverschlußventils und umgekehrt.

Der rote Anstrich der Flaschen mit brennbaren Gasen als zweites Verhütungsmittel wird bei der Füllung seitens der Arbeiter nicht mehr streng beachtet, weil er sich leicht beim Transport verändert oder gar schwindet und insbesondere gegenwärtig nicht leicht regelmäßig erneuert werden kann. Auch ist dieses Mittel zur Verhütung von Unfällen weder in der Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit verflüssigten oder verdichteten Gasen vom 2./7. 1914, noch in den besonderen Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie vom 1./10. 1914 aufgenommen worden.

Wie wenig aber die anderen Verhütungsvorschriften als die genannten automatisch maschinellen von Wert sind, zeigt der vorliegende Fall sehr deutlich. So haben die Ablader der Fabrik die im § 13 der besonderen Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft vorgeschene getrennte Stapelung von Wasserstoff- und Sauerstoffflaschen, welche auch räumlich streng durchgeführt werden soll, im vorliegenden Fall trotz der genauen Inhaltsbezeichnung der Flasche nicht beachtet. Eine weitere Kontrolle durch einen Arbeiter, den „Aufnehmer“, welche die Fabrik eingeführt hat, versagte ebenfalls. Der Wasserstoffabfüller hat dann entgegen den am Füllstand in großen Buchstaben angeschriebenen Vorschriften die Aufschrift „Sauerstoff“ der Flasche nicht beachtet und hat vielmehr dann weiter das Rechtsgewinde der Sauerstoffflasche, welches, wie erwähnt, vielleicht durch eine eiserne Linksmutter in den ersten Zügen überschnitten war, mit der Anschlußmutter der Wasserstoffleitung völlig überschnitten. Bei der erneuten Rückkunft aber der vom Verbraucher zurückgewiesenen weil mit Wasserstoff gefüllten Flasche in das Lieferwerk hat alsdann der Sauerstoff-Abfüller, entgegen der ebenfalls strengen Vorschrift, den Inhalt nicht oder nicht völlig abblasen lassen, sondern den Sauerstoff darauf gefüllt und damit die Explosion ermöglicht. Offenbar begünstigt wurde dann die der Granatenfüllung ähnliche Wirkung dadurch, daß bei der Füllung mit Wasserstoff vielleicht infolge ungenügender Dichtung durch das überschnittene Gewinde der Enddruck nicht der übliche von 150—160 Atmosphären war, sondern weniger, vielleicht nur 100 Atmosphären, wodurch sich dann beim späteren Auffüllen von Sauerstoff bis zu 150 Atmosphären das theoretische Knallgasverhältnis ergab.

Da im Lieferwerk der Sauerstoff aus flüssiger Luft gewonnen wird, so enthält er natürlich an sich keinen Wasserstoff, und da der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff räumlich völlig getrennt von der Sauerstoffanlage dargestellt und auch komprimiert wird, so kann eine fabrikatorische Verunreinigung des Sauerstoffs durch

Wasserstoff nicht in Frage kommen. Der ursprüngliche in der Flasche gewesene Wasserstoff hat ruhig gebrannt, konnte also ebenfalls nicht nennenswert Knallgas enthalten, da 3% Sauerstoff nach Bunsen³⁾ bereits die untere Grenze der Explodierbarkeit darstellt. Infolge des gegenwärtigen großen Verbrauchs an diesen Gasen zum Schweißen und Schneiden von Eisen sowie für Ballonzwecke — es geht jährlich in die Millionen cbm sowohl für Wasserstoff wie für Sauerstoff — müssen jeweils drei Flaschen zugleich in wenigen Minuten gefüllt werden, was durch den Anschluß der Hauptleitung unter Einschaltung eines Gesamtmanometers für die drei Bügelanschlüsse der drei Flaschen geschieht. Auf das zischende Geräusch, welches infolge der Druckverminderung des einströmenden Gases in die leere Flasche eintritt, und welches eine halb oder ganz gefüllte Flasche daher nicht erkennen läßt, wurde offenbar nicht geachtet, und der Gesamtdruckmesser läßt die Unterlassung der vorgegangenen Entleerung nicht erkennen. Als tauglichstes Mittel zur Verhütung solcher Unfälle erscheint mir hiernach die Vermeidung von Verschlußmuttern, welche härter sind als das Ventilmaterial, und dazu das strenge Verbot, in dem Raume, in welchem die mit Gas gefüllten Flaschen, nach der Prüfung auf Dichtigkeit unter Wasser, mit der Verschlußmutter versehen werden, den Schraubenschlüssel zu benutzen, d. h. die Vorschrift, die Mutter mit der Hand aufzudrehen, um so das Gewinde nicht überdrehen, verderben oder gar überschneiden zu können. Eine weitere Möglichkeit zur Unfallverhütung liegt in der Vorschrift, den Inhalt nach der Füllung mit einer Schablone auf die Flaschen zu schreiben, sei es in Öl- oder Leimfarbe.

Ein Mittel des Verbrauchers, sich gegen Explosionsähnlicher Art zu schützen, ist die vorgängige Prüfung der Gase etwa mit der Haberischen Schlagwetterpfeife auf ihre Dichte, oder auf ihre Explodierbarkeit mit Hilfe einer Seifenlösung, in die das Gas eingeleitet wird, worauf man die entstandenen Seifenblasen mit einer Flamme zur Zündung zu bringen sucht, Proben, die freilich nur zu rasch bei stets negativen Ergebnissen sich verbrauchen, d. h. alsbald nicht mehr von den Arbeitern ausgeführt werden.

Von allgemeinem Belang ist für die Ursache der Zündung des Knallgases vielleicht noch, daß bei der Explosion der Flasche, welche zum Schweißen mit Acetylen den Sauerstoff liefern sollte, sowohl der Schweißbrenner und der verbindende Gummischlauch, als auch das Reduzierventil und das Flaschenventil so gut wie unverletzt blieben. Da aber der verunglückte Schweißer den Zutrittshahn zum Schweißbrenner zum Regeln der Sauerstoffzufuhr bereits geöffnet hatte, so ist eine Selbstzündung des Knallgases der Stahlflasche vielleicht infolge adiabatischer Kompressionswärme beim Ventilöffnen nicht anzunehmen. Vielmehr muß das Knallgas sich am brennenden Acetylen des Schweißbrenners entzündet haben, und nur infolge der großen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Knallgas und der kleinen Durchtrittsöffnungen für dasselbe in Brenner und Ventilen sind diese, und wegen der Elastizität des Gummis auch der Schlauch, nicht zerstört worden.

Bei dieser Gelegenheit sei einer merkwürdigen explosionsartigen Erscheinung gedacht, die ich beim Umfüllen von Wasserstoff aus einer größeren Stahlflasche in eine kleinere vor kurzem beobachtete, wobei als Verbindungsstück ein Messingrohr mit Anschlußmuttern diente. Nach dem Öffnen des Ventils der großen Flasche — das der kleinen war offen — trat nach wenigen Sekunden — aber nicht unmittelbar nach dem Öffnen — eine leichte Explosion ein, durch welche das Messingrohr von der kleinen Flasche abgerissen wurde, während gleichzeitig aus beiden Flaschen die Wasserstoffstichflamme herauschlug. Da in dem betreffenden Raume keinerlei Feuer- oder Funkenbildung angenommen werden kann, der Wasserstoff an sich auch weniger als 1% Sauerstoff enthält, so liegt eine Selbstzündung der geringen Menge zündbaren Knallgases vor, welches sich zu Anfang in der kleineren zuvor mit atmosphärischer Luft gefüllten Wasserstoffflasche befand. Sie mag als elektrische Reibungsercheinung zurückzuführen sein auf den schnell strömenden Wasserstoff, da die adiabatische Kompressionswärme in Anbetracht der vollen Ventilöffnung der kleineren Flasche und der großen Metallmassen wohl nicht in Betracht kommt, anders als bei Vorhandensein eines geschlossenen Reduzierventils, innerhalb dessen bei Öffnung des Flaschenvents durch die Kompressionswärme eine genügende Erhitzung eintreten kann, um die organische Ventildichtung im Sauerstoffgas zum Brennen zu bringen, und so die eingangs erwähnten und häufig beobachteten Ventilexpllosionen zu bewirken.

[A. 57.]

³⁾ 4 1/2 % nach P. Eitner, Z. kompr. fl. Gase 5, 197 [1902].