

Über Nebexplosionen.

Von F. HABER und H. WOLFF.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

(Eingeg. 13./5. 1923.)

Die Explosionsgrenzen der gasförmigen homogenen Gemische brennbarer Stoffe mit Luft, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in solchen Gemischen, und die bei der Explosion entstehenden Rauchgase sind vielfach untersucht worden¹⁾. Dagegen ist über brennbare Nebel aus Flüssigkeitströpfchen und Luft anscheinend nichts Entsprechendes bekannt²⁾. Die Kenntnis dieses Gegenstandes ist aber als eine Grundlage für die Beurteilung der Vorgänge in Explosionsmotoren erwünscht, für deren Betrieb hochsiedende Brennstoffe benutzt werden. Nicht daß es sich bei dieser Betriebsweise notwendig um Krafterzeugung durch Nebexplosion handeln müßte. Der in Tröpfchenform eingeführte Brennstoff kann, ehe er von der Zündung erfaßt wird, durch Erwärmung von den Wandungen her und besonders durch die annähernd adiabatisch verlaufende Vorkompression zur Verdampfung gelangen und sich im Anschlusse daran gleichförmig in der Verbrennungsluft verteilen. Die Fortpflanzung der Entzündung und das Ergebnis der Verbrennung werden dann dieselben sein, als wenn der Brennstoff von Hause aus als homogenes Gemenge mit Luft dem Explosionsraume der Maschine zugeführt worden wäre. Ob aber Stärke und Dauer der Erhitzung für eine solche Verwandlung eines inhomogenen Gemenges in ein homogenes ausreicht, und welche Wichtigkeit eine solche Umwandlung besitzt, läßt sich nicht ausreichend beurteilen, ohne daß man von den Explosionseigenschaften der Nebel einigermaßen unterrichtet ist. Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind in der Absicht unternommen, diese Lücke unserer Kenntnisse einigermaßen auszufüllen.

Für die wissenschaftliche Behandlung unterscheiden sich explosible Nebel von explosiblen Gasgemischen dadurch, daß die chemische Beschaffenheit der brennbaren Substanz und ihr Mischungsverhältnis nicht ausreichen, um zusammen mit Druck und Temperatur den Zustand der explosiblen Masse vollständig zu beschreiben. Es gehört vielmehr zu einer solchen Beschreibung noch die Kenntnis der Tröpfchengröße und der Verteilung des Brennstoffes auf die flüssige und gasförmige Formart. Die Zahl der Bestimmungstücke, von denen das Verhalten des Nebels abhängt, wird dadurch für eine genaue Behandlung zu groß. Wenn es aber nur auf die Grundzüge der Sache ankommt, so erweisen sich diese Verwicklungen dem Einblick nicht als hinderlich.

Die Verteilung der brennbaren Substanz in Tröpfchen läßt sich ziemlich weitgehend variieren, wenn man nur qualitative Demonstrationen beabsichtigt. Will man aber quantitative Beobachtungen anstellen, so muß man sich mit gewissen Grenzen abfinden, weil man brauchbare Bestimmungen nur an Nebeln machen kann, die sich nicht während der Versuchsausführung sehr stark vergrößern oder gar in einen Regen verwandeln. Bei Versuchen im bequemen Laboratoriumsmaßstabe, bei denen man die Nebel von der Erzeugungsstelle durch Glasröhren von 15–20 mm lichter Weite zu den Verbrauchsstellen führt, scheiden Tröpfchen, die mehr als $\frac{1}{100}$ mm Durchmesser haben, im allgemeinen durch die Schwere und bei Krümmungen des Weges durch die Zentrifugalkraft aus, die diese Tröpfchen bei Richtungsänderungen des Gasstromes an die Wand wirft. Auf der anderen Seite machen Tröpfchen, deren Durchmesser kleiner als $\frac{1}{10000}$ mm ist, in einem explosiblen Nebel an der Versuchsstelle unter diesen Verhältnissen immer nur einen quantitativ sehr untergeordneten Anteil der Masse aus. Es ist sicherlich möglich, einen Flüssigkeitsnebel herzustellen, dessen Tröpfchen in der Hauptsache kleiner sind, aber ein solcher Nebel ist entweder zu brennstoffarm, um eine Explosion fortzupflanzen, oder zu reich an solchen winzigen Tröpfchen, um sich ohne übermäßig schnelle Vergrößerung seiner Tröpfchen auf den erforderlichen Abstand von etwa einem Meter fortleiten zu lassen. Die Vergrößerung erfolgt teils durch isotherme Destillation wegen des ungleichen Dampfdrucks kleinerer und größerer Tröpfchen, teils durch Koagulation im Sinne der Überlegungen v. Smolow-

schowskys³⁾, die auf diesen Fall übertragbar sind. In dem Intervall von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10000}$ mm ist der Dampfdruckunterschied der Tröpfchen gegenüber einer ebenen Flüssigkeitsschicht gering. Die großen Dampfdruckunterschiede zeigen sich erst bei noch kleinerem Durchmesser.

Explosible Flüssigkeitsnebel kann man im Prinzip aus allen Stoffen herstellen, die brennbare Dämpfe geben und bei der Versuchstemperatur tropfbar flüssig sind. Zu ihrer Herstellung kann man von den flüssigen Brennstoffen ausgehen und sie in Luft zerstäuben oder von den erhitzten Gemischen brennbarer Dämpfe mit Luft und diese rasch auf die Versuchstemperatur abkühlen. Praktisch haben wir nur den zweiten Weg gangbar gefunden. Bei der Verstäubung der Flüssigkeiten blieben die Tröpfchen zu groß. Die Versuchsausführung, die sich als zweckmäßig erwies, ist in der Figur schematisch wiedergegeben. Die Flüssigkeit, die entweder aus Petroleum (180–220°) oder aus Tetrahydronaphthalin (Tetralin) oder aus Chinolin bestand, wurde mit Preßluft (2 Atm.) aus dem Ölgefäß durch das Ventil bei B und eine $\frac{1}{2}$ mm weite Düse bei D in einen elektrisch geheizten Kanal E, F gedrückt (E lichte Weite 8 mm, F lichte Weite 20 mm), durch den von A her ein Luftstrom mit rund 4-Liter-Minutengeschwindigkeit hindurchstrich. Von C her wurde kalte Luft (40 l pro Minute) zugeführt, die sich beim Austritt des Dampfstromes aus dem elektrischen Ofen ihm bei G beimischte und ihn rasch abkühlte. Der Nebel entstand in der Glasflasche J, die er durch das 20 mm weite Rohr K verließ. Durch den Hals der Flasche L lief ein Manometer, ein Quecksilberthermometer und die Drähte des Thermopaars, dessen Lötstelle im Ofen zwischen D und F (mit nur teilweise gezeichneter Quarzisolierung) kenntlich gemacht ist. Die Flasche J ist durch die Kittschicht M mit dem Flansch H verbunden, der Flasche und Heizrohr aneinanderschließt.

Für das Verhalten des Nebels ist die Temperatur wichtig, die das Quecksilberthermometer in der Flasche J anzeigt. Sie liegt um so höher, je größer das Verhältnis des verwendeten Brennstoffes zur abzuschreckenden Luft ist, und der Nebel ist um so unbeständiger, je wärmer er in der Flasche J erzeugt wird. Ein fortgesetztes Studium würde dazu geführt haben, die bei G in der Figur eintretende Luft sehr stark vorzukühlen. Für die mitgeteilten Versuche ist dieser Luftstrom mit gewöhnlicher Temperatur benutzt worden. Die kältesten, am stärksten abgeschreckten Nebel, die in der Flasche J hergestellt wurden, zeigten beim Petroleum 27°, beim Tetralin 32° und beim Chinolin 40°. Wärmere und dichtere Nebel wurden beim Petroleum verwendet, bei dem die Temperatur im Gefäß J bis 41° erhöht wurde. Beim Tetralin war die obere Temperaturgrenze 46°, beim Chinolin wurden wärmere Nebel nicht erzeugt. Die Regelung des Tröpfchengehaltes erfolgt im groben durch Veränderung des Brennstoffzuflusses und im feineren durch Regelung der zugeführten Luftmenge, deren Gesamtvolumen pro Zeiteinheit, bezogen auf gewöhnlichen Druck und gewöhnliche Temperatur, unverändert erhalten, deren Verteilung auf die beiden Zutrittsstellen C und A aber nach Bedarf modifiziert wurde. Um bei gleichbleibendem Brennstoffgehalt des Nebels in der Flasche J, also bei gleichbleibendem Gesamtgehalt an Brennstoffdampf und Tröpfchen in der Volumeneinheit, stärker abzuschrecken, vermindert man die Luftzufuhr bei A und vermehrt sie bei C; zur Verminderung des Tröpfchengehaltes verfährt man umgekehrt. Die Temperatur im ganzen elektrisch geheizten Kanal wurde beim einzelnen Versuch konstant und 30° über dem Siedepunkt des verwendeten Brennstoffes gehalten.

Brauchbare Ergebnisse verlangen, daß man im ständig gleichförmigen Strome des Nebels arbeitet, dessen unbenutzte Anteile fortlaufend in den Kamin geführt werden. Damit wird weder die Teilchenvergrößerung zwischen der Entstehungs- und Versuchsstelle noch die Abscheidung von Tröpfchen auf dem Wege von der Flasche J bis zum Versuchsapparat vermieden. Aber indem man alle Verbindungen so herstellt, daß der Nebelstrom zu den einzelnen Versuchseinrichtungen einen gleich langen, gleich weiten und mit gleichen Krümmungen behafteten Weg zurückzulegen hat, erreicht man, daß seine Beschaffenheit an den Versuchsstellen keine nennenswerte Verschiedenheit aufweist. Die Figur kennzeichnet vier solcher Versuchsstellen mit den entsprechenden Versuchseinrichtungen. Die erste auf der linken Seite der Figur zeigt einen gläsernen Absorptionstrog, der auf einer optischen Bank steht, vom Nebel durchströmt werden kann, und ein Lichtfilter abgibt, das die Helligkeit der dahinter an-

¹⁾ Eitner, Unters. über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase u. Dämpfe. Habilitationsschrift, München 1902. Kubierschky, Ztschr. f. angew. Chem. 1901 S. 129. Chatelier et Boudouard, C. R. 1898, I, S. 1344.

²⁾ Die Untersuchung von Beyersdorfer Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1922, S. 2568 betrifft eine andere Seite des Gegenstandes. Auf die dort angeführte Literatur sei verwiesen.

³⁾ v. Smoluchowsky: Phys. Ztsch. 1916, 557.

gegebenen kleinen Glühlampe in einem mittels des Photometerkopfes meßbaren Umfange schwächt. Veränderung der durchgehenden Lichtmenge verrät eine Veränderung des Nebels. Die Empfindlichkeit ist erheblich. Vermehrung oder Verminderung des Brennstoffes um $\frac{1}{2}$ mg im Liter läßt sich erkennen. Statt der Lichtschwächung bei ständiger Durchströmung des Troges kann man mit gleichem Erfolge das zeitliche Abklingen der Lichtschwächung an einer im Troge abgesperrten Nebelmasse verfolgen und zur Kontrolle der Nebelbeschaffenheit verwenden.

Von den drei Versuchsstellen und Versuchseinrichtungen, die auf der rechten Seite der Figur angedeutet sind, dient der heizbare Explosionszylinder von 75 mm Durchmesser und 50 cm Höhe der Ermittlung von Explosionsgrenzen und Explosionsgeschwindigkeiten nach Verwandlung des Nebels in eine homogene Gasmischung. Der gläserne, danebenstehende Explosionszylinder von gleichen Abmessungen dient der Ermittlung dieser für das Explosionsverhalten kennzeichnenden Größen am ursprünglichen Nebel.

Der heizbare Zylinder wurde bei der Benutzung durch einen Glaswollenbausch am oberen Ende gegen hineinfallende kältere Luft

Die vierte Versuchseinrichtung ist am rechten Ende der Figur skizziert. Ihre Hauptmerkmale sind die Spirale mit Heizmantel und der Filterflansch. Der Filterflansch wurde mit oder ohne Vorschaltung der Spirale benutzt. Mit Hilfe dieses Flansches wurde ein äußerst poröses, ungeleimtes Spezialpapier in den Gasweg gebracht, das 10 mm dick war und pro Quadratzentimeter nur 0,2 g wog. Von diesem Papier wurden Scheiben von 65 mm Durchmesser verwendet, die zur Verbesserung ihrer Filterwirkung von 10 auf 8 mm Dicke zusammengedrückt waren. Der ringförmige Flansch ließ eine Scheibe von 45 mm Durchmesser frei, durch welche bei wenigen Millimeter Quecksilberdruck 3 l Nebel in 10 Sekunden klar filtriert werden konnten. Die Gewichtszunahme der nach außen hin durch Schutzringe abgedichteten Scheibe ergab das Tröpfchengewicht. Weniger bequem und etwas explosionsgefährlich, aber im Ergebnis übereinstimmend, war eine Bestimmung des Tröpfchengewichtes durch ein elektrisches Hochspannungsfeld, nahe unterhalb der Grenze des Funkenüberschlages. Sie erfolgte in der Art, daß an die Stelle des Filterflansches ein innen versilbertes U-Rohr benutzt wurde, in dessen Schenkel axial je eine drahtförmige Hochspannungselektrode geführt war. Der Silber-

belag wurde geerdet, und das Ganze vor und nach Durchleitung des Nebels gewogen. Hinter dem Filter oder der Niederschlagsröhre wurde nach Bedarf ein Rohr mit hochaktiver Kohle geschaltet, das den dampfförmigen Anteil des verwendeten Brennstoffes zurückhielt und aus der Gewichtszunahme quantitativ zu bestimmen erlaubte.

Die für diese Ermittlungen notwendigen Messungen der Nebelvolumina geschahen mittels ausgemessener evakuierter großer Kugeln, die das Restgas unter beobachtbarer Druckänderung aufnahmen.

Die Spirale mit dem elektrisch heizbaren Luftmantel diente zur Bestimmung der Teilchengröße des Nebels. Vor den Filterflansch geschaltet nahm sie je nach der Ge-

schwindigkeit des Nebelstromes durch zentrifugale Ausschleudung einen mehr oder minder großen Teil der Tröpfchen aus dem Gasstrom heraus, während der nicht ausgeschleuderte Tröpfchenrest in der Filterscheibe aufgefangen und zur Wägung gebracht wurde. Die Spirale war unterteilt, so daß sie mit größerer oder kleinerer Windungszahl verwendet werden konnte. Die Spiralwindungen hatten quadratischen Querschnitt, weil dieser die Berechnung der Messungsergebnisse erleichtert. Nur ausnahmsweise wurde eine Spirale mit Kreisquerschnitt verwandt. Die Heizeinrichtung war erforderlich, weil sich sonst die Nebel, die auf ihrem ganzen Wege durch die Glasapparate nur 3–4° verloren, in der Metallspirale fast auf Zimmertemperatur abkühlten.

Zur Bestimmung der Massenverteilung des Brennstoffes auf die verschiedenen Tröpfchengrößen mit der Spirale gilt folgende von Sven Oden⁶⁾ stammende Überlegung. Ist der gleichförmige Windungsdurchmesser der Spirale 2ϱ und V die Geschwindigkeit, mit der das Gas in der Spirale strömt, so erlangen die Nebelteilchen eine radiale Geschwindigkeit v , die sich mit Hilfe der inneren Reibung η der Luft, des Teilchenradius d und der Dichte x des flüssigen, den Nebel bildenden Brennstoffes s nach der Stokes'schen Formel berechnet zu

$$(1) \quad v = \sigma^2 V^2 \frac{2s}{9\eta\varrho}$$

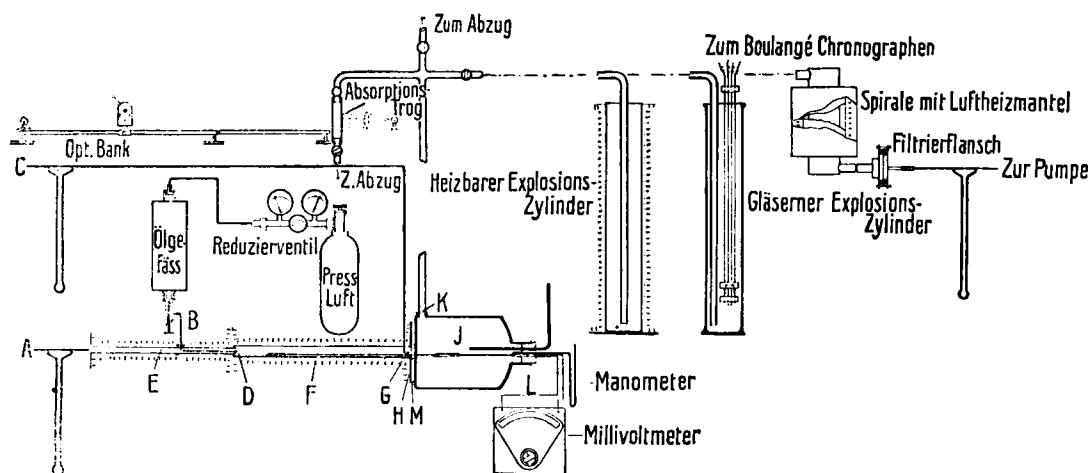
Setzt man für die Geschwindigkeit v die Verschiebung x , die jedes Teilchen radikal nach außen hin während des Durchganges durch die benutzte Länge L der Spirale erfährt, und für die Zeit dieses Durchganges T , so entsteht

$$v = \frac{x}{T} = \frac{x \cdot V}{L}$$

und

$$(2) \quad x = \sigma^2 \cdot V \cdot \frac{2 \cdot s \cdot L}{9\eta\varrho}$$

Die Gesamtmenge der Teilchen, von denen wir vorerst annehmen, daß sie sämtlich denselben Radius haben, erreicht die Wand und kommt zur Abscheidung, wenn bei quadratischem Querschnitt des Spiralrohres x der Quadratseite a gleich wird. Ist P die ausgeschiedene,



geschützt. Bei dem gläsernen Zylinder lehrte der Anblick des herausquellenden Nebels die Entbehrlichkeit eines oberen Abschlusses. Im Augenblick der Zündung wurde der Nebelstrom abgestellt. Die Zündung erfolgte durch ein 4 mm hohes Flämmchen.

Roßkowsky⁴⁾ hat im Buntischen Laboratorium gezeigt, daß mäßige Erwärmung auf die untere Explosionsgrenze eines homogenen Gasgemisches aus Brennstoff und Luft nur einen sehr untergeordneten Einfluß übt, der nach der Beobachtung noch geringer ist als sich theoretisch nach den hohen Entzündungstemperaturen an der unteren Explosionsgrenze erwarten läßt. Man kann deshalb für die Feststellung der unteren Explosionsgrenzen, sofern es auf kleinere Feinheiten nicht ankommt, die im folgenden angegebenen Temperaturunterschiede zwischen inhomogenen Nebeln und den durch Erwärmung daraus entstandenen, homogenen Gasmischungen vernachlässigen. Hinsichtlich der Explosionsgeschwindigkeit ist die Zulässigkeit der gleichen Annahme experimentell nicht belegt, aber grundsätzlich wahrscheinlich.

Die Explosionsgase wurden durch in den beiden Zylindern befindliche Glaskapillaren aus dem untersten Zylinderteil in eine Vakuumpipette von 100 ccm Inhalt gesogen und über Wasser als Sperrflüssigkeit analysiert. Diese Gasanalyse war nur bei Nebeln von kleiner Explosionsgeschwindigkeit mit dem gewünschten Erfolge möglich. Bei großer Explosionsgeschwindigkeit bewirkte die heftige Druckschwankung, die mit der Explosion verbunden war, eine störende Verdünnung des Rauchgases durch Luft, die in den Zylinder hineinstürzte (vgl. Tabelle 2).

Für die Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit diente der bekannte Chronograph nach Le Boulangé⁵⁾, der die Zeit zwischen dem Durchschmelzen zweier feiner Staniolstreifen von 8 mm Länge, 0,5 mm Breite, 0,015 mm Dicke aufzeichnete. Die beiden Streifen waren an einem Gestänge, das auf der Zeichnung in der Verwendung im gläsernen Explosionszylinder dargestellt ist, verschiebbar befestigt. Die Unabhängigkeit der Messung von dem Material des Gestänges (Metall oder Glas) und von der Höhe der Streifen über dem Boden des Explosionszylinders wurde kontrolliert. (Im obersten Teil des Zylinders war die Messung von der Lage der Streifen abhängig, in der unteren Hälfte nicht. Nur die untere Hälfte wurde benutzt.)

⁴⁾ Roßkowsky, Ztschr. f. phys. Chem. 1891, S. 485.

⁵⁾ Joachim, Der Flugzeitmesser le Boulangé, Kassel 1912.

⁶⁾ Vgl. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. Leipzig 1922. S. 548.

Tabelle 1.
Untere Explosionsgrenze.
(Die Einzelangaben stellen Mittelwerte vieler Bestimmungen dar.)

	Temperatur vor der Explosion	Nebel				Explosionsgase *)			Dämpfe	
		Tröpfchengewicht	Dampfgewicht	Gesamtbrennstoffmenge	Gesamtmenge berechnet aus dem Rauchgas	%			Temperatur vor der Explosion	Dampfgewicht
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	CO ₂	O ₂	N ₂		mg/l
Petroleum . . .	24°	26,1 (± 0,4)	17,9 (± 0,3)	44,0 (± 0,7)	42,7	7,5	10,2	82,3	60°	43,0 (± 0,7)
Tetralin . . .	29°	40,9 (± 1,0)	innerhalb der Fehlergrenze	40,9 (± 1,0)	40,3	7,5	11,8	81,7	100°	41,6 (± 0,9)
Chinolin . . .	36°	66,2 (± 1,5)		66,2 (± 1,5)	66,3	12,4	6,6	81,0	110°	64,0 (± 1,2)

*) Die Explosionsgase der Nebel und der Dämpfe von Petroleum und Tetralin sind im Mittel gleich gefunden worden. Bei Chinolinnebeln wurde der Sauerstoff um rund 1/3 % zu niedrig gefunden. (Bildung von Stickstoffsauerstoffverbindungen.)

U die Gesamtmenge der Tröpfchen vom Radius σ , so gilt für den ausgeschiedenen Bruchteil

$$(3) \quad \frac{P}{U} = \frac{x}{a} = \sigma^3 \cdot V \cdot \frac{2sL}{9\eta\varrho a}$$

Bei kreisförmigem Querschnitt des Spiralrohres mit dem Radius r besteht die viel unhandlichere Beziehung

$$(4) \quad \frac{P}{U} = 1 - \frac{2}{\pi} \left(\arccos \frac{x}{2r} - \sqrt{1 - \left(\frac{x}{2r} \right)^2} \right), \quad x = \sigma^3 V \frac{2sL}{9\eta\varrho}$$

Zieht man die bekannten und beim Versuch unveränderlichen Glieder zusammen,

$$\frac{2sL}{9\eta\varrho a} = K$$

so entsteht bei quadratischem Querschnitt aus 3)

$$(5) \quad P = V \cdot K \cdot U \cdot \sigma^3$$

Diese Formel gilt solange $(VK)^{-1/2} > \sigma$, also $\sigma^2 VK$ kleiner als 1 ist. Sobald V soweit gewachsen ist, daß $(VK)^{-1/2} = \sigma$ und $P = U$ wird, bringt weiteres Wachstum von V keine Veränderung hervor. Ist für kleinere Werte von V

$$(6) \quad \frac{dP}{dV} = \frac{P}{V} = U \sigma^3 K$$

so ist für größere $\frac{dP}{dV} = 0$.

Bei graphischer Darstellung des experimentell ermittelten Zusammenhanges von T und V zeigt sich für $(VK)^{-1/2} = \sigma$ also ein Knick in dem Linienzuge, aus dessen Lage man einerseits die vollständige Abscheidung der Teilchen, andererseits den Wert von σ mittelst V und K entnimmt.

Dies gilt für einen Nebel, der nur Teilchen ein und desselben Radius enthält. Bei einem Nebel, der Teilchen der verschiedensten Größe enthält, entsteht aus 5

$$(7) \quad \sum_{\sigma=(VK)^{-1/2}}^{\sigma=0} P = VK \sum_{\sigma=(VK)^{-1/2}}^{\sigma=0} (U \sigma^3)$$

Die auftretenden Summen lassen sich zweckmäßig als Teilsummen von Gesamtsummen auffassen, indem man den Wert $\sigma = (VK)^{-1/2}$, der der jeweils benutzten Geschwindigkeit V entspricht, als obere Grenze der einen und untere der anderen Teilsumme benutzt. Man erhält

$$(8) \quad \sum_{\sigma=\infty}^{\sigma=(VK)^{-1/2}} P + \sum_{\sigma=(VK)^{-1/2}}^{\sigma=0} P = \sum_{\sigma=\infty}^{\sigma=0} P$$

Von den beiden Gliedern der linken Seite in 8) umfaßt das erste alle Teilchengrößen, für welche die Ausscheidung bei der benutzten Geschwindigkeit des Nebels in der Spirale quantitativ, also $P = U$ und

Das zweite Glied aber umfaßt die Teilchengrößen, für r Geschwindigkeit $P < U$ und Gleichung 6 gültig ist.

$$(9) \quad V \frac{dP}{dV} = \sum_{\sigma=(VK)^{-1/2}}^{\sigma=0} P = VK \sum_{\sigma=(VK)^{-1/2}}^{\sigma=0} (U \sigma^3)$$

Verändert man schrittweise V , so ergibt jeder Schritt einen neuen Wert für $\sum (U \sigma^3)$. Die Unterschiede aufeinanderfolgender Werte aber,

die Geschwindigkeiten V' und V'' entsprechen, sind

$$(10) \quad \sum (U \sigma^3) = U_m \sigma_m^3$$

wenn man unter σ_m den Mittelwert von

$$\sigma' = (V'K)^{-1/2}$$

und

$$\sigma'' = (V''K)^{-1/2}$$

versteht und zwischen diesen Grenzen allen Teilchen den gleichen mittleren Radius σ_m zuschreibt. Damit aber ergibt sich ohne weiteres aus den gemessenen Werten P bei verschiedenen Geschwindigkeiten V die Masse der einzelnen Größengruppen der Teilchen.

Die Methode ist nicht vollkommen. Die schneller bewegten großen Teilchen nehmen die langsameren kleinen auf ihrem Wege zur Wand in sich auf. Die Trennung der größeren Teilchen in Größenklassen wird ungenau, weil bei mäßigen Geschwindigkeiten der Einfluß der Schwere gegen den der Zentrifugalkraft nicht verschwindet. Dazu kommen die Unsicherheiten in der analytischen Bestimmung des Tröpfchengehaltes vor und hinter der Spirale. Immerhin geben die Beobachtungsergebnisse beim Petroleum und Tetralin einen guten Anhalt für die Verhältnisse. Beim Chinolin war der Nebel stets zu grob, um die Methode erfolgreich zu benutzen. Bei der niedrigsten zulässigen Geschwindigkeit wurden bereits 90% der Tröpfchenmasse ausgeschleudert.

Die Beobachtungen ergeben vornehmlich drei Resultate.

Das erste betrifft die untere Explosionsgrenze des Nebels, das heißt den Mindestgehalt an tropfbarflüssiger, brennbarer Substanz, dessen es in der Luftmasse bedarf, damit sich eine Flamme in dem Nebel fortpflanzt. Diese untere Explosionsgrenze erweist sich als unabhängig davon, ob der Brennstoff inhomogen in Tröpfchen in der Luft verbleibt oder ihr in Gasform gleichmäßig beigemischt ist. Die experimentelle Grundlage dieses Satzes entnimmt man aus der Tabelle 1, in welcher die Zusammensetzung der Nebel an der unteren Explosionsgrenze mit der der entsprechenden homogenen Brennstoffgasmische aus demselben Material verglichen ist. Die mit Hilfe der Spirale ermittelte Verteilung der Tröpfchen auf die einzelnen Größenklassen ist als Tabelle 1a beigefügt.

Tabelle 1a.

Teilchengrößen der Nebel an der unteren Explosionsgrenze.

Teilchenradius cm · 10 ⁻⁵	Teilchenmenge mit größerem Radius als nebenstehend in % der Gesamtmenge aller Nebelteilchen	
	Petroleum	Tetralin
100	16,0	21,0
90	36,5	42,0
80	49,5	57,0
70	59,5	67,0
60	67,5	75,0
50	74,0	82,0
40	80,0	87,0
30	85,0	91,0
20	89,0	94,5
10	94,0	97,5
5	96,0	100,0

Diese Gesetzmäßigkeit ist leicht verständlich. Die fortschreitende Flamme besitzt in Dampf-Luftgemischen auch an der Explosionsgrenze eine recht hohe Temperatur. Eitner a. a. O. hat sie aus seinen Beobachtungen an Benzol- und Benzindampf in Luft, die unter ähnlichen Verhältnissen in Zylindern ausgeführt waren, zu 1310° und

1400° berechnet. Er hat für seine Berechnung die älteren, damals geltenden Werte der spezifischen Wärmen benutzt, deren Ersatz durch neuere Zahlen die berechneten Temperaturen noch weiter hinauf treibt. Die brennende Schicht gibt durch Leitung und Strahlung Wärme an die benachbarte ab und bringt diese dadurch auf die Entzündungstemperatur. An der unteren Explosionsgrenze ist die Geschwindigkeit, mit der die Flamme fortschreitet, sehr klein, und die Zeit reicht aus, um in der Nachbarschicht die Verdampfung der Tröpfchen und die gleichförmige Vermischung des Dampfes mit der Luft vor sich gehen zu lassen, ehe die Entzündung erfolgt. Die fortschreitende Flamme erzeugt also automatisch aus dem Nebel die homogene Brennstoffluftmischung, in welcher sie fortschreitet.

Die Tatsache, daß der Nebel den Aufwand der Verdampfungswärme verlangt, dessen es bei der homogenen Dampfluftmischung nicht bedarf, bedingt keinen merklichen Unterschied. Denn die molare Verdampfungswärme macht für die hier verwendeten Brennstoffe, die in der Nähe von 200° C siedend, rund 10 große Kalorien, während die normale Verbrennungswärme das 140 fache und darüber beträgt. Eine Erhöhung des Brennstoffgehaltes um weniger als den 100. Teil in der Raumeinheit des Nebels, die völlig in die Versuchsfehler fällt, gleicht also das Erfordernis der Zufuhr der Verdampfungswärme aus.

Das zweite Ergebnis bezieht sich auf eine Größe, die man passend den Grenznebel der vollständigen Verbrennung nennen kann. Bei den homogenen Gasluftmischungen erfolgt die Verbrennung vollständig, verläuft also ohne Bildung anderer Produkte als Kohlensäure und Wasserdampf, solange ein stöchiometrischer Sauerstoffüberschuß in der Brennstoffmischung vorhanden ist. Genaues Studium zeigt kleine Abweichungen von diesem theoretisch vorauszusehenden Sachverhalt, auf die es in diesem Zusammenhange nicht ankommt. Beim inhomogenen Nebel liegen die Dinge durchaus anders. Er erfordert einen bedeutenden Sauerstoffüberschuß zur vollständigen explosiblen Verbrennung, und zwar einen um so größeren, je größer seine Teilchen sind. Das Gemisch von Brennstofftröpfchen und Luft, bei welchem die Verbrennung noch eben vollständig ist und Produkte unvollständiger Verbrennung im Explosionsgas noch nicht erscheinen, ist deshalb bei verschiedener Verteilung flüssigen Brennstoffes auf die einzelnen Größenklassen der Tröpfchen ein verschiedenes. Für jede gegebene Verteilung aber wird der Grenznebel der vollständigen Verbrennung einen Brennstoffgehalt in der Raumeinheit der Nebelgase aufweisen, der erheblich hinter dem stöchiometrischen Äquivalent des anwesenden Luftsauerstoffes — berechnet auf dessen Verbrauch zur vollständigen Überführung des Brennstoffes in Kohlensäure und Wasserdampf — zurückbleibt. Die beobachteten Daten über die Zusammensetzung der Grenznebel vollständiger Verbrennung enthält die Tabelle 2 und die Hilfstabelle 2a.

Tabelle 2.
Grenznebel der vollständigen Verbrennung.

	Temperatur vor der Verbrennung	Teilchen- gewicht mg/l	Dampf- gewicht mg/l	Gesamt- gewicht mg/l
Petroleum	24°	34,1 ± 0,5	17,9 ± 0,4	52,0 ± 0,9
"	34°	26,9 ± 1,0	21,5 ± 0,3	48,4 ± 1,3
Tetralin	29°	47,0 ± 1,0	innehaltend der Fehlergrenze	47,0 ± 1,0

Tabelle 2a.
Teilchengrößen der Grenznebel.

Radius cm · 10 ⁻⁵	Teilchenmenge mit größerem Radius als nebeneinander in % der Gesamtmenge aller Nebelteilchen		
	Petroleumnebel 24°	Petroleumnebel 34°	Tetralinnebel
100	35,0	33,5	37,0
90	51,0	57,5	59,5
80	61,0	69,0	71,5
70	69,0	77,0	78,5
60	75,0	83,0	84,5
50	80,0	87,5	88,5
40	84,5	91,0	92,0
30	88,5	93,5	94,5
20	91,5	96,0	96,5
10	95,5	98,0	98,5
5	97,5	100,0	100,0

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: Der Petroleumnebel von 24° ist isotherm, aber durch geeignete Abschreckung tröpfchenreicher als der Nebel an der unteren Explosionsgrenze (Tabelle 1). Der Petroleumnebel von 34° ist dem Nebel an der unteren

Explosionsgrenze im Dampfgehalt deutlich, im Tröpfchengehalt nur wenig überlegen, aber erheblich größer. Die Explosionsgeschwindigkeiten beider Nebel sind aus Tabelle 3 zu entnehmen. Sie liegen beide unweit von 1 m/sec. Der Tetralinnebel ist größer und rund 15% reicher als an der unteren Explosionsgrenze. Der Chinolonnebel aber verbrennt bereits an der unteren Explosionsgrenze unvollständig und ist deshalb in die Tabelle nicht aufgenommen. Beim Tetralinnebel erlaubte die Explosionsgeschwindigkeit (73 cm ± 8) noch Proben der Explosionsgase ohne Beimengung von Außenluft zu entnehmen. Ihre Analyse führte auf 47,8 mg Brennstoff im Liter, in genügender Übereinstimmung mit dem in der Tabelle 2 aufgenommenen Ergebnis direkter Nebelanalyse. Um den Unterschied im Brennstoffgrenzgehalt für vollständige Verbrennung bei Nebeln und Dämpfen anschaulich zu machen, wurden Dampfgemische von Petroleum und Luft mit 57 ± 1,1 mg/l bei 60°, von Tetralin und Luft mit 54,8 ± 2,3 mg/l bei 100°, und von Chinolin und Luft mit 72 ± 1,5 mg/l bei 110° zur Explosion gebracht. Die Verbrennung verlief in allen drei Fällen, wie erwartet, ohne Bildung von Produkten unvollständiger Oxydation, obwohl der Brennstoffgehalt erheblich höher war als der Gehalt der entsprechenden Grenznebel vollständiger Verbrennung.

Das Ergebnis versteht sich leicht aus der Erwägung, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme im Nebel von der unteren Explosionsgrenze an bei zunehmendem Brennstoffgehalt schnell wächst. Die schneller fortschreitende Flamme läßt dem inhomogenen Gemisch nicht die Zeit zur vollständigen Verdampfung der Tröpfchen und homogenen Verteilung des entstehenden Dampfes. Die von der fortschreitenden Flamme erfaßte Schicht enthält darum brennstoffreichere und brennstoffärmere Partien, von denen nur die letzteren vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, während die ersteren erwartungsgemäß Erzeugnisse unvollständiger Verbrennung, also insbesondere Kohlenoxyd und Wasserstoff neben Kohlensäure und Wasserdampf entstehen lassen. Der Grenznebel vollständiger Verbrennung kann unter Umständen sogar aus den Explosionsgrenzen herausrücken, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung selbst an der unteren Explosionsgrenze noch zu groß ist, um eine homogene Gasluftmischung vor der Entzündung zu schaffen. Dies ist der Fall, der beim Chinolin beobachtet worden ist.

Tabelle 3.
Explosionsgeschwindigkeiten in m/sec.

	Brennstoff- gehalt mg/l	Nebel	Dampf	Nummer
Petroleum . .	48,4	0,9	—	1
	52,0	1,1	1,3	2
	57,0	—	1,5	3
	72,0	4,9	5,4	4
	85,0	5,7	6,6	5
Tetralin . . .	47,0	0,7	0,8	6
	55,0	—	1,0	7
	94,0	1,1	1,9	8
Chinolin . . .	72,0	—	0,6	9

Die Brennstoffgehalte sind durchschnittlich auf ± 1 mg/l, die Geschwindigkeit auf ± 0,08 bis ± 0,13 m/sec richtig. Nebel Nr. 1 ist der Grenznebel Tabelle 2 für 34°, Nebel Nr. 2 ist der Grenznebel Tabelle 2 für 24°, Nebel Nr. 4 ist der reichste bei 34° herstellbare Nebel mit 50,5 mg/l Tröpfchengewicht, Nebel Nr. 5 ist bei 37° hergestellt und enthält 57 mg/l Tröpfchen und 28 mg/l Dampf. Dieser Nebel ist dicht an der theoretischen Brennstoffluftmischung. Nebel Nr. 6 ist der Grenznebel des Tetralins Tabelle 2, Nebel Nr. 8 ist bei 45° hergestellt und enthält 91 mg Tröpfchen und 3 mg Dampf. Er liegt dicht bei der theoretischen Brennstoffluftmischung.

Für den Nutzeffekt der motorischen Verbrennung vernebelter Brennstoffe ist diese Verschiebung des Grenznebels der vollständigen Verbrennung vom Punkte stöchiometrischer Mischung nach der Seite der Brennstoffarmut von Erheblichkeit. Sie gibt der homogenen Dampfluftmischung eine grundsätzliche Überlegenheit über den inhomogenen Brennstoffnebel für die angestrebte Ausnutzung des Brennstoffes.

Das dritte Ergebnis betrifft die Explosionsgeschwindigkeit. beobachteten Werte sind in der Tabelle 3 zusammengeleitet, daß die Explosionsgeschwindigkeit im Nebel kleiner der homogenen Dampfluftmischung, die durch Er hervorgeht. Zum Verständnis sind dieselben Betrachtungen hinsichtlich des Grenznebels der vollständigen Verbrennung geteilt worden sind. Hinzuzufügen ist ihnen lediglich den Le Chatelierschen Satz⁷⁾, nach welcher Explosionsgrenze eines Brennstoffgemisches das Verhältnis aus den unteren Explosionsgrenzen der Mischung

⁷⁾ Eitner l. c.

Dieser Erfahrungssatz bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß molekulare Ungleichheiten in den Fortpflanzungsbedingungen der Entzündung zur Einstellung eines Mittelwertes führen. Dasselbe gilt offenbar von den molaren Ungleichheiten, die nach den gegebenen Erläuterungen in der der Brennfläche jeweils vorgelagerten Schicht bei erheblicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bestehen. Die Verzögerung der Fortpflanzung durch die tröpfchenförmige Beschaffenheit des Brennstoffes ist der andere Punkt, der für die motorische Verbrennung zu beachten ist. Er vermehrt die Überlegenheit der dampfförmigen Brennstoffluftmischung über die chemisch gleichbeschaffene, nebelförmige.

Zusammenfassung: Explosible Brennstoffluftmischungen mit tröpfchenförmigem Brennstoff zeigen im Vergleich mit solchen, die gleiche Mengen an Brennstoff in Dampfform aufweisen, dieselbe untere Explosionsgrenze, geringere Fähigkeit zu vollständiger Verbrennung und kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme. [A. 116.]

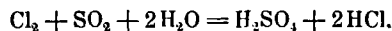
Die Herstellung von Schwefelsäure und Salzsäure aus schwefliger Säure und Chlor.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN
und Dipl.-Ing. FRANZ WILCZEWSKI.

Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 11./4. 1923)

Seit dem Kriege macht sich in der Chloralkaliindustrie ein erheblicher Chlorüberfluß bemerkbar. Hierdurch können jetzt vielleicht auch Verfahren an Bedeutung gewinnen, die unter den früheren Verhältnissen aussichtslos waren. Hierzu gehört außer der synthetischen Salzsäure¹⁾ auch die Umsetzung von Chlor mit schwefliger Säure nach der Gleichung:

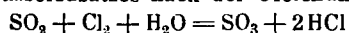


Bei der Umsetzung muß gleichzeitig Schwefel- und Salzsäure entstehen. Über die Reaktion ist außer einigen Patentangaben kaum etwas bekannt.

Schon 1846 versuchten I. T. Jullion²⁾, 1854 Hähner³⁾, 1864 Macfarlane⁴⁾ und 1868 Deacon⁵⁾ die Umsetzung praktisch zu verwerten. Dann ist bis um die Jahrhundertwende nichts mehr in dieser Angelegenheit geschehen.

Die alten Vorschläge suchten wässrige Gemische der beiden Säuren herzustellen und dann eine Trennung zu finden. Die neueren Vorschläge der Patentliteratur laufen darauf hinaus, die beiden Säuren gleich nach der Entstehung zu trennen und zu konzentrieren. Als Vorbild für alle späteren Vorschläge scheint in dieser Beziehung das Verfahren von Askenasy und Mugdan⁶⁾ gedient zu haben, nach welchem das Gasgemisch von schwefliger Säure und Chlor mit etwas Chlorüberschuß von unten in einen Reaktionsturm eingeführt wird, in welchem konzentrierte Salzsäure dem Gasstrom entgegenfließt. Die entstehende Schwefelsäure sammelt sich am Boden des Turmes an, während das Chlorwasserstoffgas oben entweicht und dann in geeigneten Apparaten von Wasser absorbiert wird. In ähnlicher Weise verfährt Tobler⁷⁾. Nach seinem Vorschlage durchstreichen die heißen Kiesröstgase, bevor sie in die Reaktionsräume treten, zuerst einen besonderen Turm, in welchem die Schwefelsäure des erhaltenen Säuregemisches konzentriert und von Salzsäureresten vollständig befreit werden soll. Ein neueres Patent von R. Stolle⁸⁾ besagt nichts weiter, als daß die Reaktion wesentlich gefördert wird, wenn die Temperatur bis auf 250° gesteigert wird. Diese Begünstigung der Umsetzung durch erhöhte Temperatur haben jedoch auch schon Askenasy und Mugdan erkannt.

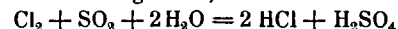
Nach einem Vorschlage von Masson⁹⁾ soll es möglich sein, durch Begrenzung des Wasserzusatzes nach der Gleichung:



auch Schwefeltrioxyd neben Salzsäure herzustellen.

Da außer diesen Patentangaben sich nur eine einzige sonstige Veröffentlichung von Coppadoro¹⁰⁾ findet, die sich mit dieser Um-

setzung beschäftigt, worin der Autor jedoch hauptsächlich die Löslichkeit von Salzäuregas in Gemischen von Schwefelsäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen bei 17, 40 und 70° bestimmt, so haben wir eine Anzahl Versuche angestellt, um die Verhältnisse der Reaktion



etwas näher zu studieren.

Experimentelles.

Bei der Ausführung der Versuche entstand zunächst eine Schwierigkeit dadurch, daß es für die zu verwendenden Gase Chlor und schweflige Säure kein ideales Sperrmittel gibt, um die Gase quantitativ zu messen und in bestimmten Verhältnissen in Reaktion zu bringen. Die Gase diffundieren in jedes Sperrmittel hinein oder reagieren mit ihm. Schließlich wurde für Schwefeldioxyd als Sperrmittel eine 32%ige Lösung von saurem Kaliumsulfid benutzt, die mit Schwefeldioxyd gesättigt wurde. Für Chlor diente eine mit Chlor gesättigte 22%ige Kochsalzlösung. Aber erst durch Übersichten der Spiegel mit Paraffinöl verminderte sich die Diffusion so weit, daß das Sperrmittel benutzbar wurde; aber auch dann noch gingen in 24 Stunden etwa 5–10 ccm der Gase in das Sperrwasser. Diese Menge fällt aber bei der relativ kurzen Dauer der Versuche nicht mehr ins Gewicht. Dabei wurde ferner noch beobachtet, daß Schwefeldioxyd recht erheblich durch Gummischlauch diffundiert.

Die Apparatur. Die ersten Versuchsreihen wurden in der in Fig. 1 skizzierten Apparatur vorgenommen. Die zwei zylindrischen Maßgefäße Me_1 und Me_2 mit den Niveauflaschen N_1 und N_2 wurden mit Chlor und schwefliger Säure aus Stahlflaschen gefüllt. Vor Beginn des Versuchs wurden dann auch die Gasleitungen bis an den besonders konstruierten Vierwegehahn mit den Gasen gefüllt. Von diesem Hahne aus konnten die Gase entweder in die Apparatur oder in den Stein geföhrt werden. Die gleichmäßige Drehung der mit einem Zahnrad versehenen Welle gestattet die ganz gleichmäßige Hebung der Niveauflässe und damit die gleichförmige Gasbewegung durch den Reaktionsapparat; auch die Anwendung anderer Mischungsverhältnisse als 1:1 war damit möglich. M_1 und M_2 sind Manometer, mit Eosinlösung gefärbt und mit Paraffin überschichtet, zur Kontrolle der Druckverhältnisse.

Bei den ersten Versuchen wurde das Gasgemisch direkt in zwei hintereinander geschaltete Zehnkugeln ihre Z_1 und Z_2 geleitet, später traten die Gase erst in einem besonderen Reaktionsraum R zusammen, und nur die Abgase gingen in die Zehnkugelnrohre, hinter welchen noch einige Kontrollröhrchen K_1 , K_2 , K_3 , mit Silbernitrat für Chlorwasserstoff, Kaliumpermanganat für Schwefeldioxyd und Jodkalium für Chlor geschaltet waren. Der Gasdurchgang durch die Apparatur wurde, abgesehen von dem Druck der Gase, durch eine besondere Wasserüberlaufvorrichtung B reguliert; diese gestaltete das Saugen sehr gleichmäßig und machte von den Druckschwankungen der Wasserleitung unabhängig. Da bei der Reaktion eine Kontraktion eintritt, und nach dem Abstellen der Gaszufuhr leicht das Wasser aus dem Zehnkugelnrohr in den Reaktionsraum zurücksteigt, so war es notwendig, während des Versuches dauernd zu saugen. Wichtig war ferner noch die Konstruktion des Hahnes H; er gestattet den gleichzeitigen Austritt der Gase in den Reaktionsraum oder auch die Absperrung der beiden Gase, ferner die Durchspülung des Leitungsrohres nach dem Reaktionsraum hin mit Wasser, um die im Rohre gebildete Schwefelsäure und Salzsäure in den Reaktionsraum überzuführen; ebenso läßt sich nach Absperrung der Gase Luft in den Reaktionsraum einsaugen, um die unverbrauchten Gase in die Zehnkugelnrohre zu treiben.

Die Vollständigkeit der Umsetzung.

Die ersten Versuche wurden angestellt, um den Grad der Umsetzung kennenzulernen. Bei den Versuchen unter a) wurden die Gase direkt in die Zehnkugelnrohre geleitet, bei den Versuchen unter b) wurde ein besonderer Reaktionsraum mit Dampfzerstäuber verwendet, ebenso bei den Versuchen unter c); hier kam aber absichtlich noch ein Überschuß entweder von Schwefeldioxyd oder von Chlor zur Verwendung.

Tabelle 1.

Gasmenge, normal, Cl u. SO_2 je ccm	Dauer Min.	Temperatur im Reaktions- raum	Ausbeute an		Überschuß
			H_2SO_4 %	HCl %	
a) {	549	12	96,5	97,8	SO_2
	454	10	97,9	98,8	Cl_2
	444	8	95,4	97,2	SO_2
b) {	643	4	94,5	96,7	SO_2
	464	4	97,8	99,8	Cl_2
	442	3	98	100,6	Cl_2
c) {	679	3	97,6	99,7	11,8 % SO_2
	686	3	97,2	99,4	8,0 % Cl_2

¹⁾ B. Neumann. Ztschr. f. angew. Chem. S. 613 [1921].

²⁾ Engl. Pat. 11425 [1846].

³⁾ Engl. Pat. Wagners Jahresb., S. 49 [1855].

⁴⁾ Wagners Jahresb., S. 153 [1864].

⁵⁾ Engl. Pat. 3098 [1868].

⁶⁾ D.R.P. 157043/44 Kl. 12. Konsort. f. M. Ind. Engl. Pat. 14342 [1902].

⁷⁾ Amer. Pat. 1332581 v. 2. 3. 1920.

⁸⁾ D.R.P. 353742 Kl. 121 [1922].

⁹⁾ Franz. Pat. 324859 v. 30. 9. 1902.

¹⁰⁾ Gazz. Chim. Ital., S. 616 [1909].