

Sofort nach Eintritt der Zersetzungsgase in das Zehnkugelrohr entstand ein weißer Niederschlag, der sich bei weiterem Durchleiten als voluminöse, käsige Fällung absetzte. Wenn es sich, wie vermutet, bei diesem Niederschlag um Silbercyanid handelte (aus der vorgelegten Silbernitratlösung und der im Rauch befindlichen Blausäure entstanden), so mußte der Niederschlag im Überschuß von Cyankalium löslich sein, was auch tatsächlich der Fall war. Weiterhin mußte dieser Niederschlag mit Natronlauge und sehr wenig Ferrosulfatlösung versetzt und gekocht, dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert Ferrocyanatrium bilden und auf Zusatz von Ferrisalz blau werden. Auch diese Berlinerblau-Probe verlief eindeutig positiv. Demnach ist auch Blausäure im Triolinqualm vorhanden.

Es wurden nun noch einige Versuche zur quantitativen Bestimmung der qualitativ nachgewiesenen giftigen Stoffe angestellt.

1. Blausäure.

Bei einer Einwage von 100 g Triolin (blau, Dicke 2,2 mm) erhielt man folgende Ergebnisse:

	Silbercyanid in g	daraus berechnet Blausäure in g	Blausäure auf 1 qm berechnet in g
1. Versuch . .	1,6103	0,3250	9,7
2. Versuch . .	1,5927	0,3214	9,6
3. Versuch	Triolin grün	1,3871	0,2781
4. Versuch . .	30 g Einwage lieierten	0,0316 (titriert)	8,1

Das heißt also, daß 1 qm des blauen Triolins 9,7 bzw. 9,6 g Blausäure und 1 qm des grünen Triolins 8,3 bzw. 8,1 g Blausäure bei der Zersetzung bilden. (Der höhere Blausäuregehalt beim blauen Triolin ist darauf zurückzuführen, daß das zur Färbung verwandte Berlinerblau beim Erhitzen auch Blausäure abspaltet.)

Bei einem derart hohen Blausäuregehalt ist der so schnell eintretende Tod der Versuchstiere nicht weiter verwunderlich. Da man Zweifel hatte, daß derartig große Mengen Blausäure bei Zersetzung des Triolins direkt aus dem Zerfall entstehen könnten und der Gedanke nahe lag, daß das primär entstehende Stickoxyd vielleicht mit der sich abscheidenden Kohle in Gegenwart von Feuchtigkeit erst durch sekundäre Reaktion die Blausäure bildete, wurde folgender Versuch ausgeführt:

In einem luftdicht verschlossenen Destillierkolben wurde aus Kupfer und Salpetersäure Stickoxyd entwickelt. Dieses Stickoxyd passierte zwei Waschflaschen mit Wasser und trat nun mit Feuchtigkeit beladen in ein Porzellanrohr ein, welches mit kleinstückiger Holzkohle gefüllt war, um dann ein mit angesäuerten Silbernitratlösung beschicktes Zehnkugelrohr zu durchperlen. Der mit Holzkohle beschickte Teil des Rohres lag dabei in einem elektrischen Röhrenofen. Die Temperatur wurde durch Thermoelement im Innern des Rohres gemessen. Bei 320° trat dann in der vorgesetzten Silbernitratlösung ein weißer Niederschlag auf, der sich bei höherer Temperatur verstärkte und als Silbercyanid identifiziert werden konnte. Oberhalb 400° blieb bei einem zweiten Versuch diese Reaktion aus. Es ist also durch diesen Versuch wahrscheinlich gemacht, daß auch beim Triolin ein Teil der Blausäure durch sekundäre Reaktion von Stickoxyd auf Kohle entstanden ist.

2. Kohlenoxyd und Stickoxyd.

Zur Untersuchung des Rauchs wurde die in der Figur dargestellte Apparatur verwandt. Der 300 ccm fassende, mit 100 g Triolin (blau) beschickte, luftdicht verschlossene Destillierkolben stand mit einem Ballon B und

dieser wiederum mit einer durch Hahn 1 verschließbaren Niveauflasche n in Verbindung, die mit Paraffinöl beschickt war. Durch einen zweiten Tubus führte ein durch Hahn 2 verschließbares Glasrohr zum Evakuieren und Entnehmen von Gas. Die Apparatur war zu Beginn des Versuches in allen Teilen bis 0,1 mm evakuiert, die Niveauflasche abgeschlossen. Die Zersetzungsgase traten bei der darauffolgenden Erhitzung in den Ballon B von 12 Liter Fassungsvermögen. Nach Übertritt der Gase wurde der Ballon durch Hahn 3 abgeschlossen. Beim Öffnen von Hahn 1 wurde Paraffinöl bis zum Druckausgleich eingesaugt. Das sich nun unter Atmosphärendruck (das Niveau der beiden Flaschen war ausgeglichen) befindliche Gas nahm nach dem Abkühlen noch einen Raum von etwa 9 Liter ein. Bei E wurde nun ein mit saurer Silbernitratlösung beschicktes Zehnkugelrohr zur Fällung der Blausäure vorgeschaltet. Nachdem man etwa 10 Minuten lang (durch Heben der Niveauflasche) Gas durchgedrückt hatte, also sicher war, sämtliche Luft aus dem Zehnkugelrohre entfernt zu haben, entnahm man 100 ccm des blausäurefreien Gases in eine Hempelbürette (Sperrflüssigkeit Quecksilber).

Die Analyse dieser Gasmenge ergab

CO ₂ 33,0 %	CO 32,2 %	NO 26,7 %	N ₂ (als Rest) 8,1 %
---------------------------	--------------	--------------	------------------------------------

Das Kohlendioxyd wurde mit Kalilauge, das Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung und das Stickoxyd mit Ferrosulfat absorbiert.

Der auffallend niedere Zersetzungspunkt des Triolins legte es nahe, zu untersuchen, ob nicht schon bei Zimmertemperatur, wenn vielleicht auch langsame Zersetzung des Stoffes unter Auftreten giftiger Gase beobachtet werden kann. Dahingehende Versuche ergaben, daß bereits bei 20° Triolin an strömende Luft Stickoxyde abgibt, denn nach 24 stündigem Vorbeileiten von Luft an Triolin hatte letztere in vorgelegtes Wasser etwa 10 mg N₂O₅ im Liter überführt (bei 30° etwa 100 mg im Liter).

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß das als Fußbodenbelag neuerdings verwendete Triolin beim Verbrennen bzw. bei seiner schon bei 125° eintretenden Zersetzung einen durch das Vorhandensein von Stickoxyd, Kohlenoxyd und Blausäure äußerst giftigen Rauch entwickelt.
2. Die Mengen an Stickoxyd, Kohlenoxyd und Blausäure im Zersetzungsräuch wurden quantitativ als verhältnismäßig sehr groß gefunden.
3. Triolin gibt bereits bei Zimmertemperatur an strömende Luft Stickoxyde ab.

[A. 209.]

Bicarbonat und Trockenlöscher.

Von Dr. BIESALSKI, Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 7. Nov. 1925.)

In einigen Bemerkungen über den Feuerlöscherartikel von K. Haerting stellt Herr Dr. C. Gentsch in Nr. 43 dieser Zeitschrift den Satz auf, daß „nachfolgende, vor etwa vier Jahren ausgeführte Versuche (siehe den darauffolgenden Text) dargetan haben, daß das wirkende Agens der Trockenlöscher keineswegs die sich aus dem Bicarbonat entwickelnde Kohlensäure ist“. Diese Verallgemeinerung trifft nicht zu; sie bedeutete außerdem eine Einstellung der in dem Artikel angezogenen Kreise, die zumindest eine recht unklare wäre. Es bestehen im Gegenteil sehr klare Ansichten auf Grund praktischer Versuche hierfür. So hat z. B. ein Fachmann der Praxis, Herr Branddirektor Barth, in umfangreichen, systematischen Versuchen nachgewiesen und an Hand eines

Gutachtens vor Gericht zum Ausdruck gebracht, daß das in den Trockenfeuerlöschern angewandte System Natriumbicarbonat und Kohlensäure als Druckmittel zweifellos die größten Löschnmöglichkeiten herauht.

Im einzelnen wird in diesem Gutachten angegeben, daß Trockenfeuerlöscher vorgenannten Systems:

1. je nach Entfernung und Größe des Brandobjektes eine mehr oder weniger erhebliche Ablösung erzielt;
2. daß bei Ersatz des Druckmittels Kohlensäure durch Preßluft die Löschwirkung erheblich hinter der des richtig geladenen Trockenfeuerlöschers zurückbleibt;
3. daß eine Ladung mit Zementstaub und Preßluft nur eine kleine Löschwirkung auszuüben imstande ist.

Die Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel ist an den normalen Prüfobjekten erprobt worden, wie sie der preußische Feuerwehrbeirat 1914 zur Begutachtung von Handfeuerlöschern in Form bestimmter Grundsätze und Normen aufgestellt hat, die jedem Fachmann bekannt sind, und nach denen sich die Angabe einer angezogenen Feuerlöschprobe richten muß.

Bei Prüfung der Reichweite der eben geschilderten Arten von Lösungsmitteln zur Bekämpfung kleiner Brände wird dann nochmals in dem erwähnten Gutachten zusammenfassend referiert, daß der Trockenfeuerlöscher mit richtiger Ladung, d. h. mit Natriumbicarbonat und Kohlensäure als Druckmittel den anderen Kombinationen, also auch den Ersatzmitteln für Bicarbonat, die keine Kohlensäure durch Erhitzung abspalten können, weit überlegen ist.

Dies deckt sich mit eigenen praktischen Versuchen, die seinerzeit angestellt worden sind und ganz besonders mit den in allen Lehrbüchern hinlänglich und in zahlreichen Versuchen bewiesenen Eigenschaften des Natriumbicarbonats¹⁾. „Beim Erwärmen von Natriumbicarbonat findet Zerfall in Soda, Kohlendioxyd und Wasser statt, und zwar so weitgehend, daß der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds bei 60° 25 mm, bei 100° 310 mm Quecksilberdruck entspricht.“

Theorie und Praxis sind zwei verschiedene Dinge, aber wer wollte angesichts der auch im Durchschnitt weit höher gelegenen Temperaturen bei Bränden verschiedenster Art behaupten, daß die Bedingungen für eine solche Abspaltung von Kohlensäure aus dem Bicarbonat und damit eine Unterstützung durch diese beim Ablöschen nicht in Frage kämen!

Selbstverständlich können bei Bränden geringen Umfangs und niedriger Temperatur verhältnismäßig kleine Mengen von Bicarbonat aufgespalten werden; aber ein solches geringes Freiwerden löschernder Faktoren kommt dann auch für alle andersartigen Lösungsmittel in Frage.

Die von Dr. Gentsch angeführte Lösung eines Holzfeuers, bei der das betreffende Natriumbicarbonat gar keine Spaltung aufgewiesen hat, läßt einen Vergleich bezüglich seiner Größe nicht zu, weil alles Nähere über Temperatur, Zeitdauer, Menge des Holzes usw. fehlt.

Was die Löschwirkung bei Bränden ganz allgemein anbetrifft, so ist sie nicht nur von dem entsprechenden Entbinden oder Freimachen löschernder Stoffe in Gas- oder Dampfform, von dem mehr oder weniger großen Abdecken, d. i. Ersticken durch flüssige oder feste Stoffe und durch eine gleichzeitige Abkühlung abhängig, sehr wesentlich ist der Druck, mit dem Lösungsmittel auf den

Brandherd einwirken, und das ist bei dem Trockenfeuerlöscher, der mit Natriumbicarbonat und Kohlensäure als Druckmittel arbeitet, sehr günstig vereinigt. Besonders auch bei größeren Flächenbränden von Flüssigkeiten ist die Löschkraft dieses Systems ohne Zweifel auffallend, und hierbei muß vorzüglich der Druck der Kohlensäure aus der Stahlflasche das „Abreißen“ der Flamme und damit den Löscherfolg wesentlich unterstützen.

So wird denn auch ein Abdecken mit Pulver, das keinerlei löschen Gase abgeben kann, allein durch den Druck von Preßgasen, wie z. B. Luft, beschränkte Löscherfolge bewirken; es muß aber ganz entschieden auf Grund praktischer Erfahrung widersprochen werden, daß solche Stoffe wie Talkum, Magnesia — auch Ziegelsteinpulver u. a. kann dazu gerechnet werden — ganz allgemein in derselben überraschenden Weise wie Bicarbonat löschen. Wenn das so einfach wäre und sich als bewährt erwiesen hätte, wäre es auch in die Praxis eingeführt und stellte einen Erfolg auf dem Gebiete der Lösungsmittel dar — von dem aber tatsächlich niemand gehört hat. [A. 211.]

Womit verhütet man Brände am besten?

Von K. HAERTING, Berlin W 10.

(Eingeg. 9. Nov. 1925.)

Die Erwiderung von Dr. Gentsch: „Die Rolle des Bicarbonats in Trockenlöschern“ in Nr. 43 auf meinen Artikel in Nr. 29 veranlaßt mich zu folgender Klarstellung.

Wenn ich mich auch nicht der Anschauung Gentschs anschließen kann, daß das Bicarbonat für die Löschwirkung unwe sentlich sei auf Grund der gleichen NaHCO_3 -Analysenresultate vor und nach der Feuerbekämpfung — schon aus der Erwägung, daß vielleicht das durch Kohlendioxydentweichung gebildete Monocarbonat infolge Schmelzung sich der Aufsammlung entzogen haben kann —, so besteht tatsächlich die Beobachtung, daß mineralische Staubnebel Feuererscheinungen unterdrücken.

Zu erklären ist diese Tatsache nur mit der Erwägung, daß die leichte Luftbewegung durch die unbrennbaren Staubteilchen stark behindert wird, und daher der innerhalb der Staubnebel befindliche Sauerstoff ähnlich wie unter einer Glashölle sich schnell verbraucht, ohne genügend Zuzug zu finden, um den Brand aufrecht zu erhalten. Bei Explosionen und Schlagwettern haben die guten Erfolge des Gesteinstaubverfahrens bereits zu einer Bergpolizeiverordnung geführt, um dies Gesteinstaubverfahren allgemein einzuführen auf den kohlenstaubgefährlichen Gruben. Angewendet sind bisher Ton-schieferstaub, Lehmstaub und auch Traßstaub mit gutem Erfolg.

Auf dieser Erwägung fußend, sollte man nun noch einen Schritt weitergehen und für alle Staubexplosionen — und außer Kohlenstaub kommt hauptsächlich nur noch Mehlstaub in Mühlen usw. in Frage — ähnliche Verfahren vorschreiben oder empfehlen. Das hieße also, allen den Betrieben, die durch Staubexplosionen gefährdet sind, die Aufstellung von solchen Trockenlöschern vorzuschreiben, die eine gute Löschwirkung verbürgen. Und da kommen hauptsächlich solche Brandfackeln in Frage, die Natriumbicarbonat in Mischung mit sauren Salzen usw. enthalten und dadurch eine schnelle und kräftige Kohlensäureentwicklung am Brandherde garantieren, wie „Perplex“, „Nothilfe“ usw. Stärker noch wirken die Kohlensäure-Trockenlöscher „Total“ wegen der gleichzeitigen Abkühlung durch die Verdunstungskälte der Kohlensäure.

Die gleiche Erwägung, die eben behandelt wurde, also die Hemmung der freien Luftbewegung durch die Staubteilchen und dadurch behinderter Zuzug von Frischsauerstoff zum Brandherde ist natürlich auch eine Erklärung der so frappanten Wirkung der Kohlensäure-Trockenlöscher, da durch den Staubnebel nicht nur Sauerstoff abgehalten, sondern auch die Kohlensäure mehr am Brandobjekt zusammengehalten wird, und außerdem auch noch die Temperaturerniedrigung branderstickend wirkt.

¹⁾ So z. B. K. A. Hoffmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, IV. Aufl., S. 429.