

15 industrielle Forschungsstipendien vergeben, auf Grund deren Arbeiten über etwas ferner liegende Gebiete (Kaffee, Mehl, Gelatine) längere Zeit finanziert werden. Die Resultate der Forschungen werden oft in den einschlägigen Fachzeitschriften publiziert.

Auf ähnlicher Grundlage arbeiten die „Research Laboratories“ der anderen großen chemischen, pharmazeutischen und gärungstechnischen Betriebe.

Eines der größten Industrieeinstitute ist das der „General Electric Company“ zu Schenectady. Es wird von W. R. Whitney geleitet. Die berühmten Physiker Coolidge und Langmuir sind Abteilungsvorsteher. Die heute 425 Köpfe zählende Mitarbeiterschaft kann in drei Sektionen unterteilt werden: 1. Abteilung für Verbesserung und Kontrolle der Produktion, 2. Forschungsabteilung, 3. Abteilung zur technischen Erforschung neuer Produkte und ihrer Anwendungsmöglichkeiten.

Zur Zeit sind unter anderem Gegenstände von Untersuchungen: Kohlenbürsten, Wolfram und Molybdän, Isolationsmaterialien, Röntgen- und Kathodenstrahlen, Elektronen- und sonstige Vakuumröhren, Röntgen-

spektren, synthetische Harze, Keramik, magnetische Materialien, Quecksilberkocher.

Der große Gebäudekomplex ist überaus reich mit allen technischen Erfordernissen neuester Konstruktion versehen. In diesen Laboratorien sind viele bedeutende Erfindungen auf dem Gebiete der Radio- und Röntgentechnik ausgearbeitet worden. Die wirtschaftliche Auswertung der Resultate hat zu dem heutigen Stande der „General Electric Co.“ in entscheidender Weise beigetragen.

Es konnten im vorstehenden natürlich nur knappe Hinweise auf die einzelnen Institutionen gegeben werden. Eine ausführlichere Darstellung der naturwissenschaftlichen Institute Nordamerikas findet man in dem von Brauer, Mendelssohn-Bartholdy und Meyer herausgegebenen Handbuch „Die Forschungsinstitute“, in dem Référat von Dr. R. Wigand: „Die naturwissenschaftlichen und medizinischen Forschungsinstitute der Vereinigten Staaten von Nordamerika“ (II. Band, S. 437–457), erschienen 1930 im Verlage von Paul Hartung, Hamburg. [A. 13.]

Explosionsstudien an Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen (unter Berücksichtigung höherer Anfangsdrucke).

Von H. HEINRICH FRANCK und GEBHARD DÖRING*),

Centrallaboratorium Berlin und Betriebslaboratorien Piesteritz der Bayerische Stickstoffwerke Aktien-Gesellschaft, Berlin.

(Eingeg. 31. Januar 1931.)

Die Explosionsfähigkeit des Ammoniakgases ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Henry (1) hatte durch Explosionsversuche die Formel des Ammoniaks bewiesen und als Explosionsgrenzen für Ammoniak-Sauerstoff 25 und 68% NH_3 angegeben. Ähnliche Zahlen (21,3 und 74,3% NH_3) fanden in neuerer Zeit Partington und Prince (2) aus Versuchen in einer kleinen Glaskugel (100 cm^3) bei Anwendung von Funkenzündung. Reis (3) kam auf Grund seiner Studien an der Ammoniak-Sauerstoff-Flamme zu einem Explosionsbereich von 15 bis 80% NH_3 .

Ammoniak-Luft-Gemische galten lange als nicht explosionsfähig (1, 4). Ein Explosionsunglück, über das Bunte (5) berichtet, machte auf die Gefährlichkeit solcher Gemische aufmerksam und wurde Anlaß zu einer eingehenden Untersuchung durch Schlumberger und Piotrowski (6). Es wurde als Explosionsgefäß ein Glaskolben von 500 cm^3 Inhalt mit einer 6-mm-Funkentrecke in der Mitte benutzt und mit trockenen Gasen gearbeitet. Unter diesen Bedingungen trat zwischen 16,5 und 26,8% NH_3 Explosion ein, während in der Bunte-Bürette fortschreitende Verbrennung zwischen 19 und 25% beobachtet wurde¹⁾.

Schließlich hatte White (8) Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoff-Gemische in seine Untersuchungen über die Fortpflanzung der Flamme in Rohren einbezogen. Er bestimmte in Glasrohren von 5 und 7,5 cm Durchmesser bei verschiedenen Temperaturen (bis zu 450°) die Grenzen für die Fortpflanzung aufwärts, ab-

wärts und in horizontaler Richtung. Die Zündung erfolgte am Ende des Rohres durch das von 1 bis 2 mg Schießbaumwolle hervorgebrachte Flämmchen. Zum Beispiel ergaben sich im 5 mm weiten Rohr bei Zimmertemperatur für die horizontale Fortpflanzung folgende Bereiche: für Ammoniak-Luft 18,2 bis 25,5% NH_3 , für Ammoniak-Sauerstoff 16,7 bis 79% NH_3 .

Alle diese Untersuchungen wurden in verhältnismäßig engen Explosionsgefäßen und mit verhältnismäßig geringen Zündenergien durchgeführt. Besonders im Hinblick auf das technische Verfahren der katalytischen Ammoniakverbrennung war eine neue Untersuchung der unteren Explosionsgrenze wünschenswert. Wir benutzten eine starkwandige, gedungen zylindrische Explosionsbombe von rund 50 l Inhalt.

Unsere Apparatur erlaubte auch die Anwendung erheblicher Zündstärken und hoher Anfangsdrucke. Die Untersuchung erstreckte sich bis zu Anfangsdrücken von 20 at unter verschiedenen Zündverhältnissen. In dieser Hinsicht gewinnen die Ergebnisse allgemeineres Interesse, unabhängig vom Einzelfall der Ammoniakgemische. Der Einfluß wachsender Zündenergie kann nur in großen Gefäßen verfolgt werden. In kleinen Räumen wird bei wachsender Zündenergie schließlich jede Mischung umgesetzt, also nur eine erzwungene Explosion beobachtet. Über den Einfluß der Zündung liegt daher noch wenig systematisches Material vor, und auch die vorliegende Arbeit ist in dieser Beziehung nur ein Anfang. Anders steht es mit dem Einfluß des Anfangsdruckes auf die Explosionsgrenze. Reaktionskinetische Überlegungen lassen beim Übergang zu höheren Anfangsdrücken eine Erweiterung des Explosionsbereiches, für die untere Deflagrationsgrenze also eine Verschiebung zu kleineren Prozentgehalten hin erwarten, und zwar bei Gemischen brennbarer Gase mit Sauerstoff in stärkerem Maße als bei solchen mit Luft. Nach den Ergebnissen früherer Beobachter (9, 10) an verschiedenen Gasgemischen entspricht aber die eintretende Verschiebung der Deflagrationsgrenze dieser Vorstellung nicht.

*) Inaugural-Dissertation von Döring, Berlin 1931. Wir sprechen Herrn Dr. Rudolf Wendlandt, Piesteritz, auch an dieser Stelle unsern Dank für seine erfolgreiche Beihilfe und wertvollen Ratschläge aus, die zur Erlangung unserer Ergebnisse ganz wesentlich beitrugen. Eine theoretische Deutung derselben möchten wir ihm vorbehalten.

¹⁾ Später fand die Explosionsfähigkeit von Ammoniak-Luft-Gemischen noch eine Bestätigung durch eine Untersuchung, die die Chemisch-Technische Reichsanstalt (7) für den Verband für Kältemaschinen ausführte.

Eine befriedigende Erklärung für dieses unerwartete Verhalten hatte man nicht. Es ist daher von besonderem Interesse, daß die von uns an Ammoniakgemischen mit starker Zündung in einer ausreichend großen Explosionsbombe ermittelte Deflagrationsgrenze ganz den zu erwartenden Verlauf zeigt. Es läßt sich vermuten, daß in jenen früheren Untersuchungen die natürliche Verschiebung der Grenze beim Übergang von Atmosphärendruck zu höheren Anfangsdrücken durch Einflüsse der Apparatur und Zündweise überlagert wurde.

I. Versuchsanordnung.

Explosionsbombe. Die Explosionsbombe war (von der Firma A. Borsig, Berlin-Tegel) aus einer großen stahlwandigen Stahlflasche angefertigt worden. Auf die für Explosionsuntersuchungen anzustrebende Kugelform mußte aus technischen Gründen verzichtet werden; um dieser Form möglichst nahezukommen, wurde eine gedrungene zylindrische Gestalt gewählt. Das Fassungsvermögen betrug rund 50 l. Der zylindrische Bombenhals diente zur Aufnahme des aus drei Teilen bestehenden, druckdicht schließenden Verschlusses. Die Bombe hatte seitlich eine Bohrung; hier wurde ein Gasflaschenventil eingeschraubt. Die ganze Bombe war bei der Firma Borsig einer amtlichen Prüfung mit einem Prüfdruck von 300 at unterzogen worden.

Da die einzelnen Bestandteile der zu untersuchenden Gasgemische (Ammoniak und Luft bzw. Sauerstoff) nacheinander in die Bombe eingeführt werden mußten, war eine gut wirkende Mischvorrichtung unerlässlich. Zumal bei den Versuchen mit erhöhten Anfangsdruck mußte der vollständigen Durchmischung der verdichteten Gase besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Es wurde durch den Verschußdeckel eine Achse (aus Silberstahl) bis etwa zur Bombenmitte durchgeführt; dort trug sie zwei vierflügelige Propeller. Durch eine Antriebsvorrichtung außerhalb der Bombe wurde sie in rasche Umdrehung versetzt (1200 Umdrehungen in der Minute). Die Abdichtung erfolgte durch eine Stopfbuchse mit einer Spezial-Metallpackung (der Firma Goetze, Burscheid).

Neben der Achse war in den Verschußdeckel eine von uns abgeänderte Bosch-Großgasmaschinen-Zündkerze eingeschraubt. Sie trug den einen Pol der in der Mitte der Bombe angebrachten Zündvorrichtung, während der andere — wie die ganze Explosionsbombe — geerdet war.

Erst nachdem die Ausbildung der Apparatur im Laufe der Untersuchung — nach Überwindung vieler Schwierigkeiten — soweit gelungen war, konnten mit den verdichteten Gasgemischen brauchbare Ergebnisse erzielt werden.

Analyse. Jedem unserer Versuche ging eine genaue Analyse des Gasgemisches voraus. Der explosive Vorgang selbst wurde manometrisch verfolgt, ferner diente der aus der Analyse nach der Explosion sich ergebende Fehlbetrag an Ammoniak zur Beurteilung des im Bombeninnern abgelaufenen Vorgangs²⁾. Zur Analyse der Gasgemische diente eine Hempel-Apparatur mit Quecksilberfüllung. Das Ammoniak wurde mit Schwefelsäure (1 : 1), der Sauerstoff mit ammoniakalischer Kupfer(1)-salzlösung herausgenommen. Bei der Analyse von Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen blieben dann etwa 3% Restgas zurück, die dem benutzten Bombensauerstoff entstammten. Die Mischvorrichtung lief mehrere Stunden. Es wurden stets mehrere Analysen vor dem Versuch ausgeführt, die auf 0,1 Vol.-% übereinstimmen mußten³⁾.

Wärmewert der Brandsätze. Den zur Charakterisierung der einzelnen Zündungsarten angegebenen Energie-

²⁾ Die Analysen nach der Reaktion wurden stets genommen, nachdem auf den Anfangsdruck aufgefüllt und gemischt worden war. An der Bombenwand niedergeschlagenes Verbrennungswasser absorbierte etwas Ammoniak. Wir haben im Text von diesen Zahlen nur so weit Gebrauch gemacht, daß diese Ungenauigkeit die Ergebnisse nicht berührt. — Stets wurde darauf geachtet, daß die Zimmertemperatur während eines Versuches konstant blieb.

³⁾ Infolge der unvermeidlichen Absorption durch die Bombenwand fiel der Ammoniakgehalt im Gasraum stets etwas niedriger aus, als nach den Druckverhältnissen bei der Füllung zu erwarten war.

betragen liegen Bestimmungen in der Berthelot-Mahler'schen Calorimeterbombe zugrunde. 1 g des unten beschriebenen Kohle-Chlorat-Brandsatzes lieferte, in einer Sauerstoffatmosphäre abgebrannt, genau 610 cal. In Stickstoff und Luft von Atmosphärendruck war die Verbrennung nicht ganz vollständig; es blieb ein schwarzer Rückstand, und es wurden nur rund 550 cal frei. Der bei den Versuchen in Ammoniak-Luft von Atmosphärendruck mit besserem Erfolg verwandte Schwefel-Chlorat-Brandsatz verbrannte vollständig in der Luft wie in Sauerstoff und lieferte auf 1 g genau 540 cal. Für die Verbrennungswärme der Schießbaumwolle wurde der im Landolt-Boernstein angegebene Wert (1056 cal pro kg) benutzt.

II. Versuche bei 1 at Anfangsdruck.

a) Ammoniak-Luft-Gemische.

Wir beginnen mit Atmosphärendruckversuchen, in denen die Wirkung verschiedenartiger Zündungen studiert wurde.

1. Mit Hilfe eines kräftigen Funkeninduktors ließen sich, indem eine Spannung von 8 V an den Primärkreis gelegt wurde, in der Mitte der Explosionsbombe zwischen zwei Platindrähten intensive Funken von 6 mm Länge erzeugen. So starke Funken gaben von 17% NH₃ an Anzeichen von im Gemisch auftretenden Entflammungen.

So konnten in einem Gemisch mit 17,1% hintereinander 11, in einem mit 18,3% 10 kleine Druckstöße beobachtet werden. Bei Anwendung schwächerer Funken (2 mm Länge, Primärspannung 4 Volt) waren die gleichen Erscheinungen von 17,8% an zu beobachten. Dabei war es nicht immer der erste Funke, der die Entflammung auslöste, zuweilen mußten mehrere Funken vergeblich die Funkenstrecke durchschlagen, ehe Reaktion eintrat. Diese war in allen Fällen offensichtlich örtlich begrenzt; es wurden niemals mehr als 15% des vorhandenen Ammoniaks erfaßt.

Bei 18,5, ferner bei 19,2 und 19,4% ließen sich durch einen Funken von 6 mm Länge beträchtlichere Reaktionen auslösen, die sich jedoch selbst bei 19,4% nur auf etwa ein Drittel des Gases erstreckten; weitere Funken waren in diesen Fällen wirkungslos. Annähernd vollständige Reaktion trat dagegen bei 19,5% NH₃ ein; es waren dann nach der Explosion nur noch 3 bis 5% des Ammoniaks im Gasraum vorhanden. Versuche mit 19,6, 19,7 und 20,7% hatten ähnliche Ergebnisse. Es lag also bei 19,5 Vol.-% NH₃ eine scharfe Grenze vor, oberhalb deren die Flamme bestimmt den Explosionsraum vollständig durchlaufen hatte.

2. Zündflammen verschiedener Art und Größe konnten in der Bombenmitte dadurch hervorgebracht werden, daß Schießbaumwolle oder andere Pulverarten in bestimmten Mengen zum Abbrennen gebracht wurden. Es wurden z. B. 0,01 g Schießbaumwolle in den kleinen Becher der Zündvorrichtung getan und durch einen Funken entzündet. Durch eine solche Zündflamme wird dem System ein Energiebetrag von etwa 10 cal zugeführt.

Die Wirkung einer solchen Flamme in Ammoniak-Luft mit 15,4% NH₃ war, daß 3 bis 4% des Ammoniaks verbrannten. Es trat also im Bereich der Zündflamme eine merkliche Reaktion ein, ohne daß sie fortgeleitet wurde. Dasselbe war in Gemischen mit 15,6 und 16,3% der Fall. Bei 18,4, 18,6 und 18,9% wurde, ganz wie bei Funkenzündung, eine örtlich begrenzte Verbrennung ausgelöst. Die „Grenze der vollständigen Verbrennung“ wurde mit der kleinen Schießbaumwollflamme bei 19,0% erreicht. — Wurde eine wesentlich größere Menge Schießbaumwolle genommen (0,3 g), so wuchs im Gebiet unvollständiger Verbrennung (z. B. bei

17,9%) der von der Reaktion erfaßte Anteil, im übrigen waren die Erscheinungen die gleichen.

Es ergibt sich für Ammoniak-Luft-Gemische von Atmosphärendruck, daß die „Grenze der vollständigen Fortpflanzung der Flamme“, die für kräftige Funkenzündung bei 19,5% NH_3 lag, bei Anwendung einer mit kleinen Mengen Schießbaumwolle erzeugten Flamme auf 19,0% sinkt. In beiden Fällen wird unvollständige Fortpflanzung von 17% an beobachtet.

3. Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen mit Sauerstoff oder erhöhtem Anfangsdruck hat uns ein Brandsatz gute Dienste geleistet, der auf 7 Teile KClO_3 , 1 Teil Holzkohle enthielt (beides fein gemahlen und gesiebt). Etwas Schießbaumwolle wurde in dem kleinen Becher der Zündvorrichtung mit bestimmten Mengen dieser Mischung überschichtet. Die Schießbaumwolle kann durch einen Funken entzündet werden und bringt ihrerseits den Brandsatz zur Entflammung. 1 g dieses Brandsatzes erzeugt eine fauchende große Flamme und führt dem System rund 600 cal zu.

Wir haben die Wirkung dieser Zündweise auch an Ammoniak-Luft-Gemischen von 1 at Anfangsdruck untersucht und gefunden, daß in diesem Falle der Brandsatz versagt. In dem ganzen Gebiet zwischen 16,1 und 20,3 Vol.-% NH_3 erhielten wir nur Reaktionen im Zündbereich, niemals Fortpflanzung der Flamme; diese trat erst bei 20,6% ein.

Besser wirkte ein ähnlicher Brandsatz aus Schwefelblume und Kaliumchlorat (1:2,5), der gleichfalls mittels etwas Schießbaumwolle in Brand gesetzt wurde. 1 g dieses Pulvers lieferte 550 cal. Es wurde damit in Ammoniak-Luft mit 15,5% NH_3 eine Explosion erzielt, während noch bei 15,4% lediglich Entflammung im Zündbereich eingetreten war. Allerdings war die Verbrennung weder im Grenzgemisch, noch auch bei 15,7 und 16,0% vollständig. Dies trat erst oberhalb 16% ein.

Aus diesen Versuchen folgt, daß „die Grenze der vollständigen Fortpflanzung der Flamme“, die für kräftige Zündwirkung bei 19,5% NH_3 , bei Anwendung einer Schießbaumwollflamme bei 19,0 Vol.-% NH_3 lag, durch Erhöhung der Zündenergie noch weiter herabgesetzt werden kann, zumindest bis auf 16% NH_3 . Unvollständige Explosionen des Bombeninhalts, die bei Funkenzündung und Zündung mit kleinen Mengen Schießbaumwolle von 17% NH_3 an beobachtet wurden, treten bei Anwendung eines Gramms der Schwefelchlorat-Mischung schon bei 15,5 Vol.-% NH_3 ein. Das Gebiet unvollständiger Fortpflanzung ist damit auf einen engen Bereich zwischen 15,5 und 16 Vol.-% zurückgegangen.

Das Versagen des Kaliumchlorat-Kohle-Brandsatzes ist auf ein abnormales Verhalten aller kaliumchlorathaltigen Brandsätze zurückzuführen. Der Kaliumchloratzündsatz verbrennt unter Rauchentwicklung. Es ist eine artilleristische Erfahrung, daß ein Zusatz von Kaliumchlorid das Mündungsfeuer des Geschützes unterdrückt; der in den Schwaden verteilte feine Staub von Kaliumchlorid verhindert, wenn diese mit der Außenluft auch an sich brennbare Gemische bilden, die Ausbildung einer Flamme⁴⁾. Es bleibt somit zu untersuchen, ob durch Wahl geeigneter Zündung „die Grenze vollstän-

diger Fortpflanzung der Flamme“ noch weiter herabgesetzt werden kann. Diese Untersuchung ist noch nicht durchgeführt⁵⁾.

b) Ammoniak-Sauerstoff-Gemische.

1. Bei Funkenzündung ergaben Ammoniak-Sauerstoff-Gemische von 1 at Anfangsdruck ein ganz ähnliches Bild, wie wir es oben für Ammoniak-Luft-Gemische und Funkenzündung beschrieben haben, nur liegen die Grenzen tiefer. Elektrische Funken verschiedener Stärke riefen von etwa 14% NH_3 an schwache Entflammung hervor. Auch hier konnten, z. B. in einem Gemisch mit 13,8 Vol.-% NH_3 , durch mehrmaliges Funken hintereinander mehrere kleine Teilexplosionen ausgelöst werden, ohne daß der Umsatz insgesamt 10% des vorhandenen Ammoniaks überstieg. Ebenso blieb bei Ammoniakgehalten bis zu 15,5% die durch den Funken ausgelöste Reaktion gering. Auch bei Zündung mit 0,01 g verpuffender Schießbaumwolle in Gemischen mit 15,4, 15,7 und 15,8% wurde nur ein Bruchteil von der Reaktion erfaßt. Vollständige Fortpflanzung der Flamme wurde bei 15,9% NH_3 erreicht, und zwar sowohl mit Funken verschiedener Stärke wie auch mit der kleinen Schießbaumwollflamme. Es liegt also wiederum eine scharfe Grenze für die vollständige Fortpflanzung der Flamme vor. In den leicht entzündlichen Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen ist die Zündung durch einen kräftigen Funken der Zündung mit einer kleinen Menge Schießbaumwolle gleichwertig, was sich ohne weiteres aus der leichten Entflammbarkeit dieser Gemische erklärt.

2. Daß durch Anwendung intensiver wirkender Zündungsarten auch bei Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen eine Verschiebung dieser Grenze eintritt, zeigten Versuche, bei denen ein Brandsatz aus einem Teil Holzkohle mit sieben Teilen Kaliumchlorat zur Erzeugung der Zündflamme diente. Es wurde eine Versuchsreihe aufgenommen, bei der 0,1 g dieses Brandsatzes zur Anwendung kam, was einer Zündenergie von 60 cal entsprach. Die Wirkung der damit hervorgebrachten großen Zündflamme war bei 13,4% NH_3 eine ziemlich heftige Reaktion im Zündbereich, die sich auf 2% des Gases erstreckte. Das gleiche fanden wir in Gemischen mit 13,6 und 14,0 Vol.-% NH_3 . Oberhalb 14% lag wiederum ein Gebiet unvollständiger Verbrennung, nur war auch hier infolge der erhöhten Zündstärke ein größerer Teil des vorhandenen Ammoniaks von der Reaktion erfaßt als bei Funkenzündung oder Zündung mit einer kleinen Schießbaumwollflamme. Die Grenze für die vollständige Fortpflanzung der Flamme wurde bei 15,5 Vol.-% NH_3 erreicht.

3. Wir haben weiterhin die Wirkung der fauchenden großen Flamme untersucht, die bei Anwendung von 1 g des beschriebenen Kaliumchlorat-Kohle-Brandsatzes hervorgebracht wird. Diese Flamme führt dem System rund 600 cal zu. Ein Betrag von 600 cal Zündenergie müßte auch unterhalb der Explosionsgrenze eine ziemlich energische Reaktion im Bereich der Zündflamme auslösen. Daher wurde in Gemischen mit 12,9 bis 13,4% NH_3 ein Umsatz von 7% beobachtet, ohne daß die

⁴⁾ Prof. Bodenstein machte uns nach Abschluß der vorliegenden Arbeit (Januar 1929) darauf aufmerksam, daß es sich hier um die auch sonst bekannte „kettenabbrechende“ Wirkung des KCl handelt, und daß das Versagen der kaliumchlorathaltigen Brandsätze bei unseren Versuchen mit Luftgemischen in diesem Sinne zu deuten ist (vgl. Bodenstein, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1928; Haber, Ztschr. angew. Chem. 42, 570 [1929]).

⁵⁾ Wir erwähnen daher an dieser Stelle, daß auf Grund der weiteren Versuche mit Ammoniak-Sauerstoff- und Ammoniak-Luft-Gemischen bei erhöhtem Druck erwartet werden kann, daß bei energiereicher, einwandfreier Zündung diese Grenze in Ammoniak-Luft-Gemischen von Atmosphärendruck bei 15,5 Vol.-% NH_3 liegen wird. In diesem Falle würde das bei schwacher Zündung beobachtete Gebiet unvollständiger Fortpflanzung der Flamme von der Explosionsgrenze bei ausreichender Zündung eingeschlossen werden.

Flamme den Zündbereich verließ. Bei 13,5% trat dagegen sogleich vollständige Fortpflanzung ein. Dasselbe wurde bei 13,6% beobachtet. Es lag also bei dieser intensiven Zündung eine überaus scharfe Explosionsgrenze vor. Unterhalb dieser Grenze wurde unvollständige Verbrennung, abgesehen vom Zündbereich selbst, nicht mehr beobachtet. Die Grenze liegt vielmehr so tief, daß sie das gesamte, bei unzureichend starker Zündung beobachtete Gebiet teilweiser Fortpflanzung der Flamme einschließt.

Wir kommen daher zu folgendem Ergebnis: Bei ausreichender Zündung (1 g Brandsatz) liegt die untere Explosionsgrenze von Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen bei 1 at Anfangsdruck im geschlossenen 50-l-Gefäß bei 13,5 Vol.-% NH_3 , und es tritt im Grenzgemisch sofort vollständige Fortpflanzung der Flamme ein, während unterhalb dieser Grenze nur ein Umsatz im Zündbereich zu beobachten war. Bei schwächerer Zündung liegt die Grenze der vollständigen Fortpflanzung der Flamme höher, z. B. bei 15,5 Vol.-% bei Zündung mit 0,1 g Brandsatz und bei 19,5 Vol.-%, wenn die Zündung durch einen kräftigen Funken oder eine kleine Schießbaumwollflamme erfolgte. In diesem Fall unzureichender Zündung wurde im Gebiet zwischen 13,5 Vol.-% NH_3 und der jeweiligen von der Zündung abhängigen Grenze eine teilweise Fortpflanzung der Reaktion beobachtet. Mit wachsender Zündstärke ist somit die Grenze vollständiger Fortpflanzung der Flamme immer mehr nach unten in das Gebiet der unvollständigen Fortpflanzung der Flamme hineingezogen worden, bis schließlich dieses Gebiet ganz verschwunden ist. Diese bei starker Zündung beobachtete Explosionsgrenze liegt bei 13,5 Vol.-% NH_3 .

Es bleibt zu untersuchen, ob diese Grenze nunmehr unabhängig von der angewandten Zündstärke ist. Wir haben derartige Untersuchungen nur an Gemischen mit höherem Anfangsdruck durchgeführt. Bei diesen weiter unten behandelten Untersuchungen hat sich ergeben, daß bei Erhöhung der Menge des beschriebenen Kohle-Chlorat-Brandsatzes von 0,1 auf 0,5 g die Explosionsgrenze in Ammoniak-Luft-Gemischen von 20 at Druck beträchtlich sinkt, daß aber eine Erhöhung von 0,5 auf 1,0 g keine weitere Verschiebung zur Folge hat. Wie sich noch zeigen wird, sind Ammoniak-Luft-Gemische unter Druck weit schwerer zur Zündung zu bringen als Ammoniak-Sauerstoff-Gemische von Atmosphärendruck, so daß 1 g des Brandsatzes für Ammoniak-Sauerstoff-Gemische als ausreichend angesehen werden kann. Auf Grund unserer Versuche ist also zu erwarten, daß die bei 13,5 Vol.-% beobachtete Explosionsgrenze bei weiterer Verstärkung der Zündenergie sich nicht mehr verschieben wird⁶⁾.

III. Versuche bei hohen Anfangsdrucken (bis 20 at).

Bei diesen Versuchen mit verdichteten Gasgemischen wurde auf die Anwendung genügend starker Zündung besonders geachtet. Es hat sich gezeigt, daß eine bei Atmosphärendruck noch als ausreichend anzusehende Zündenergie bei höheren Drucken infolge der großen Wärmekapazität der Gemische ganz unzureichend sein kann. Funkenzündung erschien daher nicht zweck-

mäßig. Schießbaumwolle konnte bei den Druckversuchen auch nicht zur Erzeugung einer Zündflamme herangezogen werden. Sie geht unter höheren Ammoniakdrucken in eine gelbe bis braune Substanz über, welche durch Funken nicht mehr entflammbar ist. Nach Costa⁷⁾ beruht dies auf einer Denitrierung der Nitrocellulose. Hier erwies sich nun der oben beschriebene Brandsatz aus Holzkohle und Kaliumchlorat als brauchbar. Dieser ist zwar an sich durch elektrische Funken nicht entzündbar, aber infolge des hohen Absorptionsvermögens der Kohle schützt er die am Boden des Bechers der Zündvorrichtung befindliche Schießbaumwolle vor der Einwirkung des Ammoniaks, so daß die Zündung in der früher beschriebenen Weise erfolgen kann. In den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuchen bei höherem Druck wurde daher zumeist dieser Brandsatz in wechselnden Mengen zur Zündung benutzt.

a) Ammoniak-Luft-Gemische.

1. An Ammoniak-Luft-Gemischen von 20 at Druck (19 at Überdruck) wurde der Einfluß steigender Zündenergie auf die Explosionsgrenze studiert.

Bei Anwendung von 0,1 g des Kohle-Chlorat-Brandsatzes ergab sich folgendes: Während bei 15,2 und 15,3% NH_3 keine größere Reaktion eintrat, wurde bei 16,0 und 16,2% eine explosive Verbrennung festgestellt: die Bombenwand außen zeigte einige Zeit nach der Zündung fühlbare Wärme, und das Manometer ging in der Abkühlungsperiode bis auf 16 at zurück. Die Analyse (die auch hier genommen wurde, nachdem auf den Anfangsdruck von 19 at aufgefüllt und gemischt worden war) ergab aber, daß noch ein Teil (25%) des Ammoniaks im Gase vorhanden war. Vollständige Verbrennung (mit 100% Umsatz) wurde erst bei 16,5% erzielt.

Wurden 0,5 g desselben Brandsatzes verwandt, so war schon bei 15,7% (und ebenso bei 15,9%) die Verbrennung vollständig, während auch hier bei 15,3% keine Explosion eintrat.

Versuche mit 0,8 g des Brandsatzes zeigten, daß vollständige Verbrennung schon bei 15,5% NH_3 erreicht werden konnte.

Schließlich wurden noch einige Versuche mit 1,0 g desselben Brandsatzes gemacht. Bei 15,1, 15,2 und 15,4% fand nur eine Reaktion im Gebiet der Zündflamme statt, was in der Analyse kaum in Erscheinung trat, bei 15,5% durchlief die Flamme mit 100%igem Umsatz den ganzen Explosionsraum.

Es war also durch Erhöhung der Pulvermenge von 0,5 auf 1,0 g keine wesentliche Verschiebung der Explosionsgrenze mehr erreicht worden. Wendet man über 0,5 g des Brandsatzes an, so ist die Explosionsgrenze von der angewandten Pulvermenge unabhängig und liegt für Ammoniak-Luft von 20 at bei 15,5% NH_3 . Diese Grenze liegt so tief, daß das bei unzureichender Zündstärke beobachtete Gebiet unvollständiger Ausbreitung der Explosion ganz im Explosionsbereich liegt. Unterhalb 15,5 Vol.-% ist auch bei ausreichender Zündstärke nur eine Reaktion im Gebiet der Zündflamme zu beobachten. Es handelt sich also auch in dieser Beziehung bei ausreichender Zündung um eine überaus scharfe Grenze.

2. Bei den Ammoniak-Luft-Gemischen von 10 at Druck (9 at Überdruck) wurde der Kohle-Chlorat-Brandsatz zum größten Teil (außer in der obersten Schicht) durch eine Mischung von Schwefel und Kaliumchlorat ersetzt, in der Weise, wie es schon für Ammoniak-Luft von Atmosphärendruck beschrieben wurde. Bei aus-

⁶⁾ Die Unabhängigkeit der festgestellten Grenze von der Zündung müßte durch Versuche mit gänzlich anderen Zündarten oder Zündweisen nachgeprüft werden. Wir glauben freilich nicht, daß es dabei gelingen wird, eine selbständige Fortpflanzung der Flamme unterhalb 13,5 Vol.-% NH_3 zu beobachten. Jedenfalls zeigt unsere Untersuchung, daß die Explosionsgrenze in Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen bei starker Zündung wesentlich tiefer liegt als bisher in der Literatur angegeben.

⁷⁾ Costa, Gazz. chim. Ital. 55, 540 [1925].

reichender Menge des Brandsatzes wurde bei 15,5% teilweise, bei 15,6% NH_3 vollständige Verbrennung erzielt.

Zieht man in Betracht, daß in Ammoniak-Luft-Gemischen von Atmosphärendruck auch schon bei 15,5% NH_3 unvollständige, bei 16% vollständige Explosion erhalten worden war, so ergibt sich, daß bei Ammoniak-Luft-Gemischen durch Erhöhung des Anfangsdruckes von 1 auf 20 at an der unteren Grenze nur eine ganz geringfügige Erweiterung des Explosionsbereiches bewirkt wird. Gemische unterhalb 15,5 Vol.-% NH_3 in Luft sind bei Drucken von 1 bis 20 at nicht explosiv.

b) Ammoniak-Sauerstoff-Gemische.

1. In einem Ammoniak-Sauerstoff-Gemisch von 20 at Druck mit 10,0% NH_3 wurde durch Zündung mit der von 1,0 g des Kohle-Chlorat-Brandsatzes erzeugten Flamme vollständige Explosion erzielt, ebenso in Gemischen mit 10,3, 10,8 und 11,0%, während bei 9,5% NH_3 nur eine sich auf 2% des vorhandenen Ammoniaks erstreckende Reaktion im Bereich der Zündflamme eingetreten war.

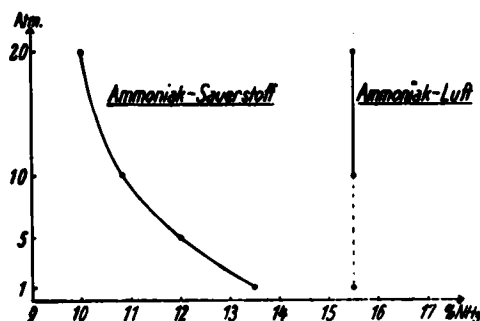
Mit 0,1 g desselben Brandsatzes wurde bei 10,5% unvollständige, bei 10,7% aber schon vollständige Verbrennung erhalten; bei 10,3% war noch keine Fortpflanzung der Reaktion eingetreten.

In Ammoniak-Sauerstoff von 10 at wurde bei Anwendung ausreichender Zündung (1 g des Kohle-Chlorat-Brandsatzes) vollständige Verbrennung bei 10,8 und 11,4% erzielt, während noch bei 10,7% keine Explosion erfolgte. Schwächere Zündung (0,1 g desselben Brandsatzes) bewirkte bei 10,8% unvollständige, bei 11,4% vollständige Reaktion. In Ammoniak-Sauerstoff von 5 at wurde durch ausreichend starke Zündung (1 g des genannten Brandsatzes) bei 12,0% NH_3 vollständige Explosion erzielt; bei 11,8% löste dieselbe Zündung noch keine explosive Reaktion aus.

2. Wir finden somit in der 50-l-Bombe bei ausreichender Zündung die Explosionsgrenze für Ammoniak-Sauerstoff

von 20	10	5	1 at Anfangsdruck
bei 10,0	10,8	12,0	13,5 Vol.-% NH_3 .

Der Explosionsbereich wird durch die Erhöhung des Druckes je Atmosphäre zunächst beträchtlich, bei hohen Drucken aber immer geringfügiger erweitert (vgl. Abb.).



Druckabhängigkeit der Explosionsgrenze.

In allen Fällen ist unterhalb der angegebenen Grenzen nur Reaktion im Zündbereich zu beobachten, während im Grenzgemisch bei ausreichender Zündung die Fortpflanzung der Flamme und der Umsatz in der Flamme so gleich praktisch vollständig erscheinen; es wurden also sehr scharfe Grenzen beobachtet. Bei unzureichender Zündung tritt bei Überschreiten der angegebenen Grenzen zunächst nur unvollständige Fortpflanzung der Flamme ein, und es wird schließlich bei einem höheren Ammoniakgehalt eine von der Zündung abhängige, aber

gleichfalls scharfe Grenze vollständiger Fortpflanzung erreicht.

Auf Grund der bisherigen Literatur (9, 10) hätte man sowohl einen anderen Verlauf als auch eine weniger tiefe Lage der unteren Explosionsgrenzen erwarten können. Die reaktionskinetisch unverständlichen Angaben der Literatur über den Verlauf der Explosionsgrenze in Gasgemischen bei oberhalb 1 at ansteigenden Anfangsdrucken sind nicht einwandfrei. Nach unseren Untersuchungen ist vielmehr zu erwarten, daß auch in anderen Gasgemischen bei ausreichender Zündung und ausreichend großen Apparaturen die Explosionsgrenze bei hohen Anfangsdrucken einen weniger abnormalen Verlauf nimmt.

Zusammenfassung.

In einer Explosionsbombe von 50 l Inhalt wurde eine Untersuchung der unteren Explosionsgrenze von Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen bei Atmosphärendruck und bei höheren Anfangsdrucken (bis zu 20 at) durchgeführt.

Der Einfluß der Zündung auf die Explosionsgrenze wurde studiert. Die Versuche geben folgendes Bild von den Verhältnissen im Grenzgebiet:

Es gibt eine scharfe, von der Zündung unabhängige Explosionsgrenze, oberhalb deren sich die explosive Reaktion unbeschränkt nach allen Richtungen in der Explosionsbombe fortpflanzt. Man beobachtet sie bei Anwendung ausreichend starker Zündung.

Bei Anwendung einer schwachen, unzureichenden Zündung tritt die unbeschränkte Ausbreitung der Reaktion erst bei einem wesentlich höheren, von der Zündstärke abhängigen Prozentgehalt ein. Unterhalb dieser variablen Grenze ist, sofern man sich schon im Explosionsbereich befindet, die unvollständige Fortpflanzung der Reaktion durch schwache, der Konvektion unterworfenen Flammen möglich.

Als ausreichend starke Zündung erwies sich in unseren Versuchen die von einem Brandsatz aus Holzkohle und Kaliumchlorat hervorgerufene Flamme, die dem Gebilde Zündenergie im Betrage von einigen hundert Calorien zuführt. Gegenüber Ammoniak-Luft-Gemischen von Atmosphärendruck zeigte dieser Brandsatz ein abnormes Verhalten*).

Die so ermittelte Explosionsgrenze liegt bei Atmosphärendruck für Ammoniak-Luft bei 15,5% und für Ammoniak-Sauerstoff bei 13,5%. Beim Übergang zu höheren Drucken erweitert sich für Ammoniak-Sauerstoff der Explosionsbereich: Die Grenze sinkt bis auf 10,0% bei 20 at. [A. 12.]

Literatur:

1. Henry, Philos. Trans. Roy. Soc. London 1809. Gilberts, Ann. 36, 291 [1810].
2. Partington und Prince, Journ. chem. Soc. London 125, 2018 [1924].
3. Reis, Ztschr. physikal. Chem. 88, 513 [1914].
4. A. W. Hofmann, Liebigs Ann. 115, 233 [1860].
5. Bunte, Journ. Gasbel. 57, 941, Fußnote [1917].
6. Schlumberger und Piotrowski, ebenda 57, 941 [1914].
7. Jahresbericht der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin 1924/25. Vgl. auch Hausen, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71, 521 [1927].
8. White, Journ. chem. Soc. London 121, 1688 [1922]. Vgl. auch Jorissen und Ongkiehong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 224 [1926].
9. Terres und Plenz, Journ. Gasbel. 57, 915 [1914].
10. Berl und Werner, Ztschr. angew. Chem. 40, 245 [1927].

*) Vgl. S. 275, Fußnote 4.