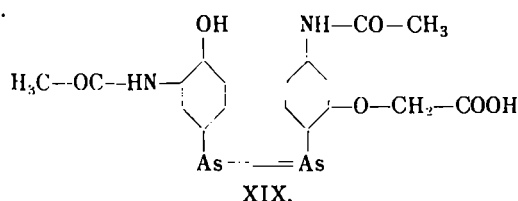


als wirklich wertvoll erwiesen haben, zeigt, wie wenig wir auch heute noch über die therapeutischen Eigenschaften und namentlich auch über die Spezifität einer Substanz voraussagen können. Die gleichen Erfahrungen machten wir in der Acridinreihe. So hatte man vom Trypaflavin ursprünglich besonders gute trypanocide Wirkung erwartet. Das Präparat hat aber allein durch seine hohe bactericide Kraft Bedeutung erlangt. Die biologische Untersuchung muß sich daher auf möglichst viele verschiedene Krankheitserreger erstrecken.

Trotz dieser Schwierigkeiten sind auch in den letzten Jahren wieder neue wichtige Gebiete erschlossen worden: so die Wismuttherapie der Lues (*Levaditi* u. a.), die Antimontherapie: Neostibosan bei Leishmaniosen, Fuadin bei Bilharziosis (*Uhlenhuth, Kuhn, Schmidt* und Mitarbeiter), das Plasmochin bei Malaria (*Schulemann, Wingler, Schönhöfer, Roehl*); Germanin bei Trypanosen (*Heymann, Dressel* und *Kothe; Roehl*), die Chemotherapie bakterieller Infektionen (*Neufeld, Morgenroth, Brown-ing, Braun, Bieling, Schnitzer* und ihre Mitarbeiter) und die Metallsalztherapie (*Walbum, Moellgard, Feldt, Spieß, Bruck* u. a.).

Auf dem Gebiet der Antisyphilitika wurde in neuester Zeit ein wertvolles Präparat gefunden, das Solusalvarsan (XIX, *Streitwolf, Fehle* und *Hermann*).



Es kann intramuskulär eingespritzt werden und ist überraschenderweise und im Gegensatz zu anderen Salvarsanpräparaten in wäßriger gebrauchsfertiger Lösung haltbar.

Ein weiterer Fortschritt ist in der Malaria-therapie zu verzeichnen: Neben das Plasmochin (VI), das hauptsächlich auf die Gameten wirkt und infolgedessen die

Übertragbarkeit der Malaria durch die Anophelesmücke verhütet — was mit Chinin nicht möglich ist —, tritt als vorzügliche Ergänzung das Atebrin (ein Acridinderivat, hergestellt von *Mietzsch* und *Mauss*, geprüft nach neuer Methode durch *Kikuth*), welches die Schizonten abtötet und gegenüber dem Chinin unter anderem Vorteile der Dosierung und kürzeren Behandlungsdauer bietet.

Wie wir gesehen haben, ist unser Wissen über die Beziehungen zwischen Konstitution und therapeutischer Wirkung auch heute noch sehr mangelhaft. Es kommt ja auch nicht allein auf die chemischen Eigenschaften, sondern im hohen Grade auch auf das physikalische Verhalten an: Die Löslichkeit, der Lösungszustand, die Diffusionsfähigkeit u. a. m. beeinflussen — wie besonders *Schulemann* betont hat — Verteilung und Speicherung im Organismus und damit die therapeutische Wirkung. Die physikalischen Eigenschaften einer Substanz sind nun zwar ihrerseits wieder abhängig von dem chemischen Aufbau, so daß damit gewissermaßen eine physikalische „Brücke“ zwischen Chemie und Therapie geschlagen ist; aber auch über diese Zusammenhänge wissen wir — trotz wertvollen Beobachtungsmaterials — heute noch nicht genug, um genau chemisch — im Sinne *Ehrlichs* — zielen zu können. Wir sind noch weit von diesem Ideal entfernt.

Die Chemotherapie dankt ihre Erfolge also weniger einer auf Gesetzmäßigkeiten, auf Regeln fußenden systematischen Forschung als der zähen, empirischen gemeinsamen Arbeit des Chemikers und Biologen, die ungeachtet aller Mißerfolge und Enttäuschungen immer und immer wieder neue Verbindungen aufbauten und sie, gleichgültig ob a priori ein Erfolg zu erwarten war oder nicht, auf ihre Wirkung in vitro und im Tierversuch gegenüber den verschiedenartigsten Mikro- und Makroparasiten prüften. Dann und wann werden auf diesem Wege sogar unerwartete Treffer erzielt; geht es doch auch dem Chemotherapeuten — wie *H. Braun* dies ausdrückte — bisweilen so, daß er, in der Absicht, nach Indien zu steuern, unterwegs zufällig Amerika entdeckt.

[A. 115.]

## Über die Explosionsfähigkeit gesättigter Alkoholdampf-Luft-Gemische.

Von Reg.-Rat Dr. K. FRICKE,  
Chemisch-Technische Reichsanstalt, Berlin.

(Eingeg. 2. November 1932.)

In Betrieben, in welchen brennbare Flüssigkeiten gelagert oder verarbeitet werden, besteht die Gefahr, daß sich in den Arbeitsräumen durch Verdunsten von Flüssigkeit explosible Dampf-Luft-Gemische bilden, durch die eine Raumexplosion erfolgen kann. Eine solche Explosion ist nur dann möglich, wenn im Raum das Verhältnis von Dampf zu Luft innerhalb der Explosionsgrenzen liegt. Liegt das Mischungsverhältnis außerhalb der Explosionsgrenzen, so ist das Gemisch nicht explosibel. Während Gemische aber, deren Dampfgehalt über der oberen Explosionsgrenze liegt, nur nach zusätzlicher Mischung mit Luft brennbar oder explosiv gemacht werden können, werden Gemische mit einem Dampfgehalt unterhalb der unteren Explosionsgrenze nur durch weiteren Zusatz von Dampf explosionsfähig.

In einem vollkommen geschlossenen Raum wird sich die Luft allmählich mit dem Dampf der darin befindlichen Flüssigkeit sättigen. Da die Sättigungsmenge von der Temperatur abhängt, kann man durch Änderung der Temperatur erreichen, daß der Dampfgehalt des gesättigten Dampf-Luft-Gemisches innerhalb der Explosionsgrenzen liegt. Die tiefste Temperatur, bei der gerade noch so viel Dampf im gesättigten Dampf-Luft-Gemisch vorhanden ist, daß eine Explosion erfolgen kann, heißt der untere Explosionspunkt. Die höchste Temperatur,

bei der das gesättigte Gemisch noch nicht zu viel Dampf für eine Explosion enthält, heißt der obere Explosionspunkt.

Da die Luft in den Arbeitsräumen niemals oder nur an sehr beschränkten Stellen mit Dampf gesättigt ist, werden bei Temperaturen, die unterhalb des unteren Explosionspunktes liegen, dort niemals explosible Gemische entstehen können, wenigstens dann nicht, wenn mit dem Auftreten eines dichten Nebels feiner Flüssigkeitstropfen nicht zu rechnen ist. Der untere Explosionspunkt stellt somit die Temperaturgrenze dar, unterhalb welcher eine Flüssigkeit theoretisch nicht zu einer Raumexplosion Veranlassung geben kann. Er gibt also ein Bild von der Explosionsgefährlichkeit einer brennbaren Flüssigkeit und liefert auch die Grundlagen zu einer sachgemäßen Beurteilung der Vorsichtsmaßnahmen, die bei der Verwendung leicht verdampfender, brennbarer Flüssigkeiten unerlässlich sind. Um auch einen Anhaltspunkt über die Wirkung einer etwaigen Explosion zu erhalten, ist außerdem noch die Kenntnis der Explosionsdrucke erforderlich.

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, beschränken sich auf Alkoholdampf-Luft-Gemische. Es wurden die Explosionspunkte und -drucke für Alkohol-

Wasser-Mischungen verschiedener Konzentration bestimmt.

Zu den Untersuchungen wurde ein Apparat benutzt, der in der Abb. 1 dargestellt ist.

Als Explosionsgefäß dient das starkwandige, etwa 1400 cm<sup>3</sup> fassende Stahlgefäß A von etwa 8,6 cm innerem Durchmesser und 25,5 cm innerer Höhe, das mit dem Schraubverschluß B versehen ist. In die Unterseite von B ist ein Bleiring fest

Apparatur zur Prüfung gesättigter Brennstoff(dampf)-Luftgemische

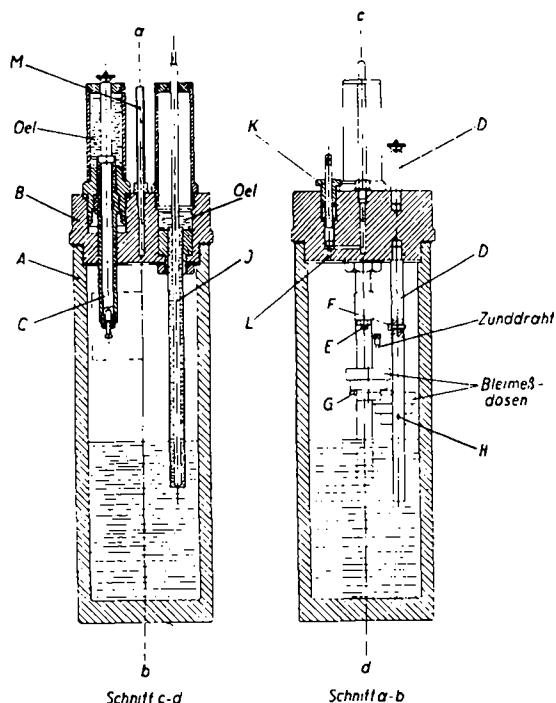


Abb. 1.

eingelassen, der sich beim Festziehen des Verschusses auf den Gefäßrand aufsetzt, wodurch eine sichere Abdichtung des Gefäßes erzielt wird. Zur Messung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit dient das Widerstandsthermometer J. Durch den Kanal L, der mit dem Schraubventil K versehen ist und das in B eingelötete Rohr M kann die Verbindung zwischen dem Gefäßinnern und der Außenluft hergestellt werden. Von den beiden durch B hindurchgeführten Zündleitungen, den Messingdrähten C und D, ist C gegen B isoliert. An C und D wird durch die Schrauben E und F ein Zünddraht aus Chromnickelstahl von etwa 2 mm Länge und 0,03 bis 0,04 mm Durchmesser befestigt. Zur Messung des Explosionsdruckes dienen zwei Druckmesser, welche auf die in D eingesetzten Stifte G und H aufgesetzt werden. Diese Druck-

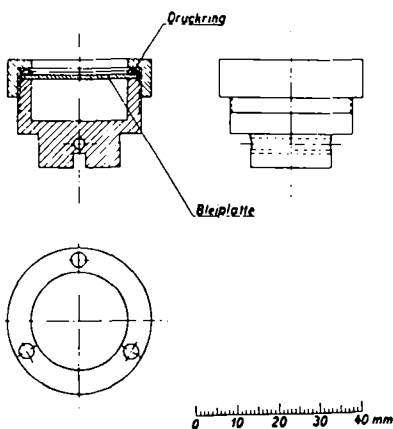


Abb. 2. Bleimeßdose.

messer sind Messingdosen, die durch je eine Bleipalte dicht verschlossen sind. Die mehr oder weniger starke Einwölbung der Bleipalte ist ein Maß für die ausgeübte Druckwirkung. In Abb. 2 ist eine solche Bleimeßdose dargestellt. Die Bleipalte wird unter

Zwischenlage eines Druckringes mit Hilfe einer ringförmigen Überfangmutter fest gegen den ebenen Rand der Dose gezogen. Hierzu wird die Überfangmutter mit drei Löchern auf drei Stifte einer Anziehvorrückung gesteckt und ein in den Schlitz des unteren Ansatzes der Dose passender Schraubenzieher verwendet. Die Stärke der benutzten Bleipalten betrug in der einen Meßdose 1,0 und in der anderen 0,3 mm.

Für den Versuch wurde das Gefäß A mit 600 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Alkohol-Wasser-Mischung gefüllt und durch den Schraubverschluß B bei abgesperrtem Kanal L verschlossen. Die Flüssigkeitshöhe im Gefäß betrug etwa 11 cm und der Abstand des Flüssigkeitsspiegels von dem Zünddraht etwa 9 cm. Das Explosionsgefäß wurde möglichst tief in ein Wasserbad gesetzt, so daß die Aufsätze C, J und M nur etwa 2 cm aus dem Wasser herausragten. Nachdem die Flüssigkeit im Explosionsgefäß die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, wurde das Schraubventil K gerade so lange geöffnet, bis sich der Druck im Gefäß durch den Kanal L mit der Atmosphäre ausgeglichen hatte. Hierauf wurde das Ventil K wieder geschlossen und das Explosionsgefäß im Wasserbad geschüttelt, um die Luft im Gefäß gut mit Wasser- und Alkoholdampf zu sättigen. Öffnen des Ventils K und Schütteln des Explosionsgefäßes wurden zweimal wiederholt, und zwar nach 20 und nach 45 Minuten. Nach weiteren 2 Minuten wurde dann das Dampf-Luft-Gemisch gezündet, indem eine Gleichstromspannung von 110 V über einen festen Widerstand an die Zündleitungen C und D gelegt wurde. Der durchbrennende Zünddraht und der für kurze Zeit entstehende Flammenbogen dienten als Zündquelle. Nach der Zündung wurde das Explosionsgefäß geöffnet und durch Ausmessen der Einwölbung der Bleipalten der

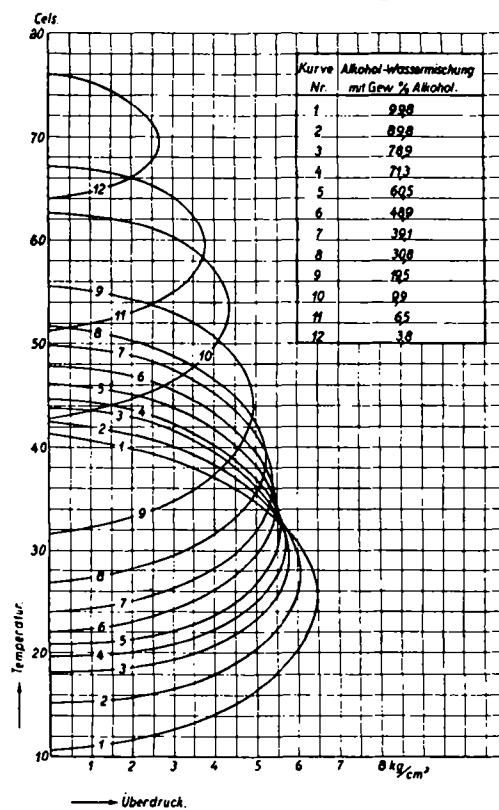


Abb. 3. Abhängigkeit der Explosionsdrucke gesättigter Alkoholdampf-Luft-Gemische von der Temperatur bei verschiedenen Alkohol-Wasser-Mischungen.

beiden Druckmeßdosen der Explosionsdruck bestimmt. Die endgültige Eichung der Bleipalten wurde unter statischem Druck vorgenommen, nachdem durch frühere Versuche mit bekanntem Explosionsdruck in einer Bombe festgestellt worden war, daß der Maximaldruck der Explosion genügend genau dieselbe Einwölbung hervorrief wie der gleich statische Druck. Zu jedem Versuch wurde die Flüssigkeit vollständig erneuert. Um Zeit zu sparen, wurde die Untersuchung gleichzeitig mit drei Explosionsgefäßen durchgeführt.

Auf diese Weise wurden Alkohol-Wasser-Mischungen von 12 verschiedenen Konzentrationen untersucht. Für

die Versuche wurden in dankenswerter Weise von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein 40 l Alkohol von 99,8 Gew.-% und von der Lignose A.-G., Berlin, 1000 Zünddrähte fertig montiert kostenlos zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Abb. 3 bis 6 zusammengestellt.

In Abb. 3 sind die Explosionsdrücke der 12 untersuchten Mischungen als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt. Die gemessenen Werte selbst (etwa 300) sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht eingetragen. Die einzelnen Messungen schwanken um etwa  $\pm 0,3 \text{ kg/cm}^2$ .

In Abb. 4 sind die unteren und oberen Explosionspunkte in Abhängigkeit von der Konzentration (Gew.-%

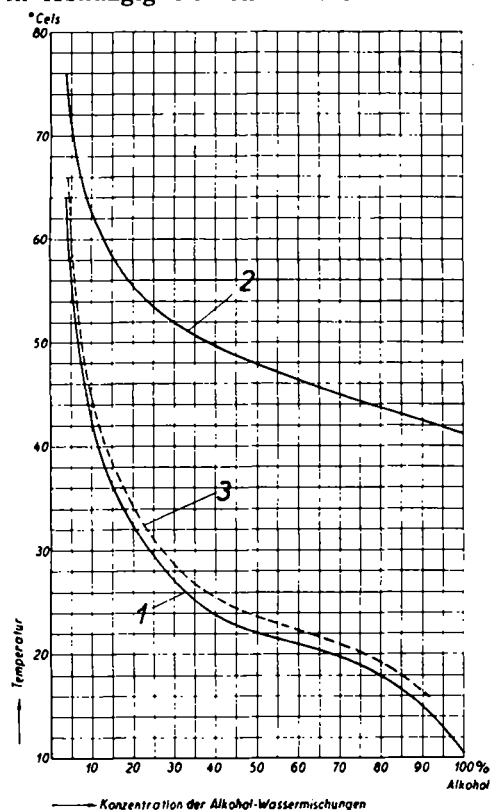


Abb. 4. Kurve 1: Änderung des unteren Explosionspunktes, Kurve 2: Änderung des oberen Explosionspunktes, Kurve 3: Änderung des Flammpunktes mit der Konzentration der Alkohol-Wasser-Mischungen.

Alkohol) der Alkohol-Wasser-Mischungen aufgetragen; und zwar gibt die Kurve 1 die Lage der unteren und die Kurve 2 die der oberen Explosionspunkte an. Wie aus den Kurven zu ersehen ist, liegen die unteren und oberen Explosionspunkte um so höher, je niedriger die Konzentration der Mischung ist.

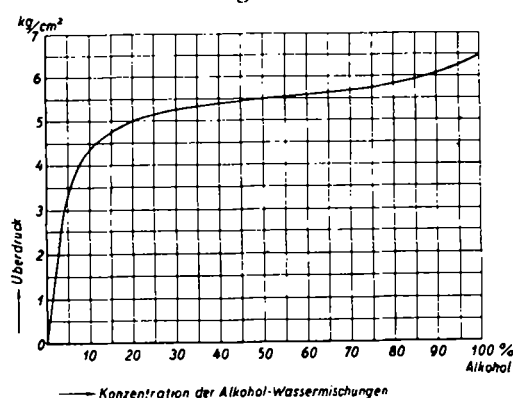


Abb. 5. Änderung des Maximaldruckes mit der Konzentration der Alkohol-Wasser-Mischungen.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen, wie sich der Maximaldruck und die Temperatur, bei der der Maximaldruck eintritt, mit der Konzentration (Gew.-% Alkohol) der Alkohol-Wasser-Mischungen ändern. Der Maximaldruck

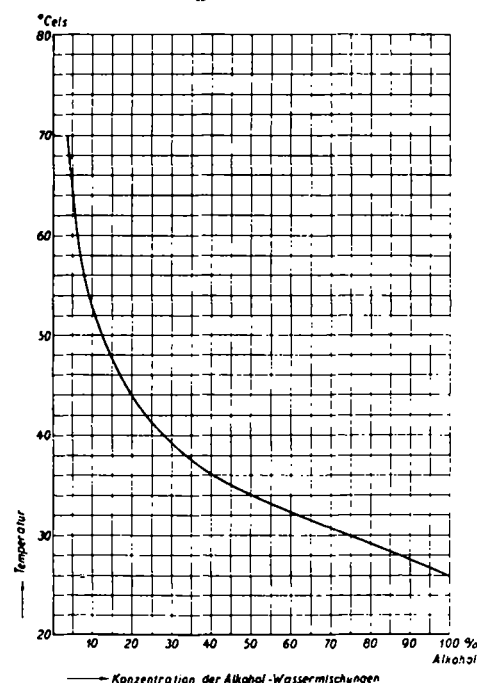


Abb. 6. Abhängigkeit der Temperatur, bei der der Maximaldruck eintritt, von der Konzentration der Alkohol-Wasser-Mischungen.

nimmt zunächst mit abnehmender Konzentration (von 100 bis 20%) langsam, später schneller ab, und die Temperatur, bei der der Maximaldruck eintritt, steigt bei abnehmender Konzentration anfangs langsam, später schneller an.

Weiterhin wurde untersucht, welcher Zusammenhang zwischen unterem Explosionspunkt und Flammpunkt von Alkohol-Wasser-Mischungen besteht. Hierzu wurde für Mischungen verschiedener Konzentration der Flammpunkt mit dem Flammpunktsprüher von *Pensky-Martens* bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle und in der Kurve 3 der Abb. 4 zusammengestellt. Wie aus dem Vergleich der Kurven 1 und 3 der Abb. 4 zu ersehen ist, liegt der Flammpunkt stets höher als der untere Explosionspunkt. Die Abweichungen zwischen zusammengehörigen Werten betragen jedoch nur etwa 2 bis 3°. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch frühere Untersuchungen mit mehreren anderen brennbaren Flüssigkeiten (Lacklösemittel). Eine Ausnahme machte nur ein chlorierter Kohlenwasserstoff, dessen Flammpunkt nicht bestimmt werden konnte, obwohl Versuche in der oben beschriebenen Explosionsbombe zeigten, daß seine gesättigten Dampf-Luft-Gemische, wenn auch nur in einem engen Temperaturbereich, explosibel sind.

Tabelle.

Alkohol-Wasser-Mischung mit Gew.-% Alkohol	Flammpunkt Grad C
3,8	66,0
6,5	53,0
9,9	45,5
19,0	35,3
30,6	28,2
39,1	25,5
48,4	24,0
59,9	22,5
71,6	20,5
81,4	19,0
91,6	16,0

Aus den Explosionspunkten und der Dampfdruckkurve einer brennbaren Flüssigkeit können ihre Explosionsgrenzen, die im allgemeinen in Volumenprozenten angegeben werden, berechnet werden. Für absoluten Alkohol liegen nach den Kurven 1 und 2 der Abb. 4 die Explosionspunkte bei 10,6° und 41,2°. Der Dampfdruck beträgt bei diesen Temperaturen 24,2 und 144 mm. Hieraus erhält man für die Explosionsgrenzen 3,2% und 18,9%. (Es muß hier bemerkt werden, daß die Versuche nicht immer bei einem Barometerstand von 760 mm ausgeführt worden sind, so daß die Explosionsgrenzen nicht auf 1/10% genau angegeben werden können.)

P. Fitner<sup>1)</sup>, der ähnliche Versuche mit Alkohol von 95,14 Gew.-% in einer horizontal liegenden bzw. schwach geneigten Glasbürette von 19 mm lichter Weite und 110 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt hat, gibt 13,5° und 34,9° für die Explosionspunkte sowie 3,95 Vol.-% und 13,6 Vol.-% für die Explosionsgrenzen an. Nach den hier beschriebenen Versuchen, die in einem wesentlich größeren Gefäß aus Eisen ausgeführt worden sind, liegen die Explosionspunkte für 95,14% Alkohol bei 12,9° und 41,7°. Wie ersichtlich, ist der Explosionsbereich im weiteren Gefäß gegenüber dem in der Bürette an beiden Grenzen erweitert. Während aber die unteren Explosionspunkte noch dicht beieinander liegen, ist die Abweichung bei den oberen Explosionspunkten beträchtlich. Diese mangelnde Übereinstimmung ist wahrscheinlich aber nicht nur auf den Unterschied in der Größe und dem Material der Gefäße, sondern auch auf die verschiedene Zündungsart zurückzuführen. Die von Richardson und Sutton<sup>2)</sup> bestimmten Explosionsgrenzen von Alkohol-Luft-Gemischen können mit den hier gemessenen Werten nicht verglichen werden, da genaue Angaben über die Stärke des verwendeten Alkohols fehlen.

Aus den Partialdrucken des Alkohols von Alkohol-Wasser-Mischungen verschiedener Konzentration und Temperatur läßt sich die Änderung der Explosionsgrenzen in Vol.-%-Alkohol mit der Konzentration der Alkohol-Wassermischungen berechnen. Aus den Messungen von Wrewsky<sup>3)</sup>, Foote und Scholes<sup>4)</sup> sowie Dobson<sup>5)</sup> ergibt

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbeleuchtung 45, 112 [1902].

<sup>2)</sup> Ind. Engin. Chem. 20, 187 [1928].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 81, 1 [1913].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1309 [1911].

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2866 [1925].

sich, daß mit steigender Konzentration der Alkohol-Wasser-Mischung die obere Explosionsgrenze wächst und die untere Explosionsgrenze abnimmt. Während z. B. bei einer 10%igen Mischung die obere Explosionsgrenze 9% beträgt, ist sie bei einer 100%igen Mischung auf 18,9% angewachsen. Die untere Explosionsgrenze dagegen, die bei einer 10%igen Mischung 3,8% beträgt, ist bei einer 100%igen auf 3,2% gesunken.

#### Zusammenfassung.

Diese Untersuchungen sind im wesentlichen ausgeführt worden, um festzustellen, in welchen Fällen bei der Lagerung oder Verarbeitung von Alkohol-Wasser-Mischungen mit einer Explosionsgefahr in den Arbeitsräumen zu rechnen ist. Wie oben gezeigt wurde, sind hierzu lediglich die Temperatur der benutzten Alkohol-Wasser-Mischung und die Lage ihres unteren Explosionspunktes oder des Flammpunktes, der von dem unteren Explosionspunkt nur wenig abweicht, maßgebend. Liegt die Temperatur der Flüssigkeit stets unterhalb ihres unteren Explosionspunktes, so sind vom sicherheitstechnischen Standpunkt aus keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, falls dichte Nebel feiner Flüssigkeitströpfchen nicht auftreten, da dann in den Arbeitsräumen explosible Mischungen nicht entstehen können. Liegt dagegen die Temperatur der Flüssigkeit immer oder zeitweilig oberhalb des unteren Explosionspunktes der verwendeten Mischung, so können explosible Gemische in den Arbeitsräumen entstehen. Aus Sicherheitsgründen ist daher dafür zu sorgen, daß in diesem Falle der Dampfgehalt der Luft in den Arbeitsräumen durch eine genügend starke Absaugung so weit herabgesetzt wird, daß eine gefährliche Mischung nicht entstehen kann. Wie schnell die Luft in den Arbeitsräumen durch Frischluft ersetzt werden muß, kann nur dadurch beurteilt werden, daß der Alkoholgehalt der Luft an geeigneten Stellen in den Räumen bestimmt wird. Außerdem muß auch durch geeignete Maßnahmen jede Zündungsmöglichkeit ausgeschlossen werden. Es sind deshalb z. B. die in den Arbeitsräumen aufgestellten elektrischen Motoren durch geeignete und genügend starke Kapselungen explosions sicher zu machen. Für die Bemessung der Wandstärke der Kapselung dieser Motoren können die ermittelten Explosionsdrucke einen Anhaltspunkt liefern. [A. 101.]

## Analytische Untersuchungen.

### Bestimmung eines geringen Sauerstoffgehaltes in Gasen.

Von Dr. M. MUGDAN und Dr. J. SIXT,

(Eingeg. 12. Dezember 1932.)

Laboratorium des Consortiums für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München.

Zur Bestimmung eines sehr geringen Sauerstoffgehalts in Gasen hat sich das folgende, mit einfachen Mitteln rasch ausführbare Verfahren, welches unseres Wissens noch nicht beschrieben worden ist, gut bewährt. Es beruht darauf, daß ein abgemessenes Volumen des Gases auf ammoniakalische Cuprolösung einwirken gelassen und die Blaufärbung der letzteren mit der Färbung einer Cupriammoniaklösung bekannten Gehaltes verglichen wird. Die Bestimmung wird in der nachfolgend beschriebenen Weise ausgeführt.

Der Hauptteil der Apparatur ist das Absorptionsgefäß I, dessen untere Abteilung b bis zum Hahn h<sup>2</sup> etwa 500 cm<sup>3</sup> beträgt, und ausgewogen ist. Zwischen den Hähnen (mit weiter Bohrung) h<sub>1</sub> und h<sub>2</sub> befindet sich ein zylindrischer Teil a von ungefähr 25 cm<sup>3</sup> Inhalt.

Die Vorratsflasche II enthält die ammoniakalische

Cuprosalzlösung. Zur Herstellung derselben werden 10 g Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 30 g NH<sub>4</sub>Cl und 120 cm<sup>3</sup> Ammoniakwasser (spez. Gewicht 0,93) zur Lösung gebracht und auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung wird in die Flasche II gebracht und mit Paraffinöl überschichtet. Um die noch blaue Lösung zu entfärben, wird die Flasche, soweit die Lösung reicht, mit Kupferdrahtnetz angefüllt und auf etwa 70° erwärmt. Die Lösung wird so in kurzer Zeit farblos. Sie nimmt bei längerem Stehen eine schwach bläuliche Färbung an, die durch Erwärmen wieder beseitigt werden kann.

Zur Ausführung der Analyse leitet man durch das Absorptionsgefäß I mittels des Einleitrohres nach Öffnen aller Hähne das zu prüfende Gas in feuchtem Zustande, bis die Luft vollständig verdrängt ist, schließt h<sub>2</sub> und h<sub>3</sub> und füllt dann den Teil a mit der Cuprolösung in der Weise, daß das enge Glasrohr k durch die Hahn-