

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. Eitner¹⁾), der ähnliche Versuche mit Alkohol von 95,14 Gew.-% in einer horizontal liegenden bzw. schwach geneigten Glasbürette von 19 mm lichter Weite und 110 cm³ 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 Sutton²⁾ 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-Wasser-Mischungen berechnen. Aus den Messungen von Wrewsky³⁾, Foote und Scholes⁴⁾ sowie Dobson⁵⁾ ergibt

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 45, 112 [1902].

2) Ind. Engin. Chem. 20, 187 [1928].

3) Ztschr. physikal. Chem. 81, 1 [1913].

4) Journ. Amer. chem. Soc. 33, 1309 [1911].

5) 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 explosive Mischungen nicht entstehen können. Liegt dagegen die Temperatur der Flüssigkeit immer oder zeitweilig oberhalb des unteren Explosionspunktes der verwendeten Mischung, so können explosive 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 explosionsicher zu machen. Für die Bezeichnung der Wandstärke der Kapselung dieser Motoren können die ermittelten Explosionsdrücke einen Anhaltspunkt liefern.

[A. 101.]

Analytische Untersuchungen.

Bestimmung eines geringen Sauerstoffgehaltes in Gasen.

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

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

(Eingeg. 12. Dezember 1932.)

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 h₁ etwa 500 cm³ beträgt, und ausgewogen ist. Zwischen den Hähnen (mit weiter Bohrung) h₁ und h₂ befindet sich ein zylindrischer Teil a von ungefähr 25 cm³ Inhalt.

Die Vorratsflasche II enthält die ammoniakalische

Cuprosalzlösung. Zur Herstellung derselben werden 10 g Cu₂Cl₂ mit 30 g NH₄Cl und 120 cm³ 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 h₂ und h₃ und füllt dann den Teil a mit der Cuprolösung in der Weise, daß das enge Glasrohr k durch die Hahn-

bohrung h hindurch bis zum Boden von a geführt wird. Die Cuprolösung wird so lange durch a fließen gelassen, bis dieselbe aus a farblos in den erweiterten Rohrabsatz oberhalb h_1 übertritt. Nach Entfernung des Rohres k schließt man h_1 , entfernt die über h_1 stehende Flüssigkeit, öffnet h_2 , infolgedessen die Flüssigkeit in den unteren Raum b fließt, und schüttelt so lange, bis sich der blaue Farbton der Lösung nicht mehr weiter vertieft. Nach Beendigung der Absorption des Sauerstoffs lässt man die Lösung durch Umkehren des Apparates wieder in den Zylinder a zurückfließen und schließt h_2 .

Man füllt darauf das kleine „Vergleichsgefäß“ III , welches bis zur Marke m den gleichen Inhalt und annähernd den gleichen Durchmesser wie Zylinder a besitzt, zu etwa $\frac{1}{3}$ mit verdünnter Ammoniaklösung und lässt aus einer Bürette tropfenweise $0,05 \text{ ml}$ (oder bei sehr geringen Sauerstoffgehalten $0,01 \text{ ml}$) Cuprisulfatlösung in dieses Gefäß einfließen, bis der Farbton, nach Auffüllung bis zur Marke m mit Wasser, der gleiche ist wie in a . Eventuell wiederholt man die Titration.

1 cm^3 0,1 m Cuprilösung entspricht $0,8 \text{ mg O}_2$. Bei einem Gasvolumen des Teiles b des Absorptionsapparates von $v \text{ cm}^3$ und einem Verbrauch von $x \text{ cm}^3$ 0,1 m Cuprilösung ist der Vol.-%-Gehalt des untersuchten Gases an O_2 (20° , 760 mm feucht)

$$= \frac{x \cdot 0,615 \cdot 100}{v}$$

Ist die Blaufärbung im Absorptionsapparat zu tief, so daß die Farbschätzung erschwert ist, so kann man sich dadurch helfen, daß man die Flüssigkeit aus a in den Unterteil b entleert, darauf a mit ausgekochtem, destilliertem Wasser füllt und mit demselben die Flüssigkeit in b auf das Doppelte (oder eventuell durch Wiederholung der Operation auf das Mehrfache) verdünnt und den Gehalt dieser helleren Lösung bestimmt.

Die Methode ist zur Bestimmung geringer Sauerstoffgehalte sehr geeignet. Bei einiger Übung dürfte eine Genauigkeit von 5% zu erreichen sein, die meist genügen dürfte. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei den angegebenen Größenverhältnissen des Apparates unterhalb 0,005 Vol.-%. Die Empfindlichkeit lässt sich durch Ver-

größerung des Gasraumes des Absorptionsapparates noch erhöhen. Selbstverständlich setzt die Methode Abwesenheit von Gasen voraus, die auf die Kupferlösung unter Verfärbung einwirken, wie z. B. C_2H_2 , H_2S , Cl_2 . Solche Verunreinigungen müssen vor der Prüfung aus dem Gas entfernt werden¹⁾.

Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Abteilung Gasverflüssigung, der wir das Verfahren bekanntgegeben haben und die es, wie sie uns freundlichst mitteilte, im Laboratorium und Betrieb als sehr brauchbar gefunden hat²⁾, stellt uns in dankenswerter Weise einige in ihrem Höllriegelskreuth Laboratorium erhaltene Analysenergebnisse zur Verfügung.

Die Werte der Spalte 2 beziehen sich auf eine von Lubberger³⁾ angegebene, umständlichere Methode, bei welcher der Sauerstoff durch Oxydation von Manganhydroxyd und Titration des nach Jodkalium- und Säurezusatz frei werdenden Jods bestimmt wird.

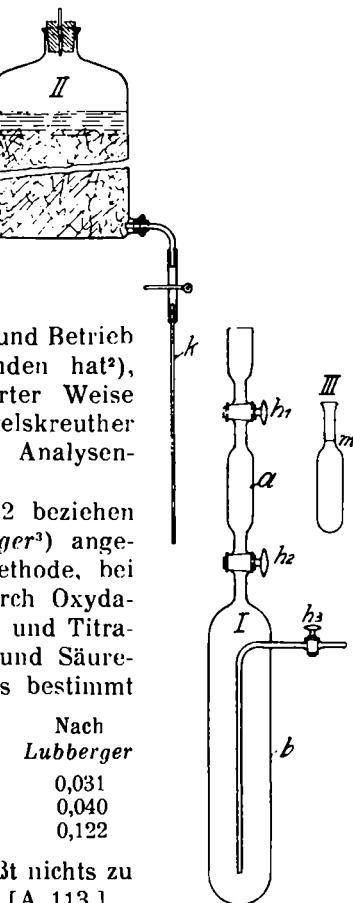
	Nach der Kupfermethode	Nach Lubberger
Vol.-% O_2 in N_2	{ 0,027 0,042 0,120	{ 0,031 0,040 0,122

Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig. [A. 113.]

¹⁾ Der Apparat kann vom Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, Zielstattstr. 20, bezogen werden.

²⁾ Vgl. P. Schufan, „Gasanalyse in der Technik“, Seite 49.

³⁾ Journal für Gasbeleuchtung 1898, 695.



Die Bedeutung des Brechungswertes bei Benzinen.

Von Dr. P. LOB, Berlin-Friedenau.

(Eingeg. 27. September 1932.)

Mit Hilfe des Refraktometers sind schon häufig Benzine und Benzingemische untersucht worden. Im allgemeinen handelt es sich allerdings um Feststellung von Verunreinigungen, wie sie durch Beimischungen von Benzol vorkommen, und bei welchem die Werte des Brechungswertes zwischen denen des Benzins und des Benzols liegen. Benzin selbst kann natürlich keinen bestimmten Brechungswert besitzen, da eine fraktionelle Destillation die Gewinnung der verschiedensten Benzine ermöglicht. So sind z. B. die im Gasolin befindlichen gesättigten Kohlenwasserstoffe im wesentlichen Pentan und Hexan. Im allgemein käuflichen Benzin ist besonders Heptan und im Schwerbenzin Oktan vorhanden. Die spezifischen Gewichte dieser Kohlenwasserstoffe werden mit den höheren Siedepunkten ebenfalls größer, was man von den Brechungswerten so ohne weiteres nicht sagen kann. Allerdings unterscheiden sich Gasolin und Schwerbenzin in ihren Brechungswerten um mehr als 8 Einheiten der zweiten Dezimale, während die spezifischen Gewichte zwischen 0,6 und 0,79 liegen.

Dennoch ist die Verschiedenheit für solche Benzine, deren spezifische Gewichte fast gleich sind, unter Umständen sehr groß. In der Tabelle 1 sind eine Anzahl Beobachtungen von Eckart angegeben, wobei in der

ersten Rubrik die Destillate, in der zweiten die spezifischen Gewichte, in der dritten die Brechungswerte zu finden sind.

Tabelle 1.

Destillat	Spez. Gewicht	nD
Petroläther	0,630	1,3655
Pentan und Hexan	0,640	1,3764
Benzin	{ 0,724 0,740	{ 1,4072 1,41479
Ligroin	0,7	1,39671

Die eine Möglichkeit, die verschiedenen Benzine zu unterscheiden, bietet das spezifische Gewicht. Ein anderes Charakteristikum ist der Entflammungspunkt, und da die Höhe dieses Punktes einigermaßen von dem spezifischen Gewicht abhängig ist, die spezifischen Gewichte aber im gleichen Sinne wie die Brechungswerte liegen, so wurde der zahlenmäßige Zusammenhang an Hand einer Anzahl Benzinproben und ihrer Brechungswerte näher untersucht. Für eine Bestimmung des Brechungswertes spricht vor allem, daß, während die spezifischen Gewichte sich um einige Einheiten der dritten Dezimale unterscheiden, die Brechungswerte bereits doppelt oder sogar dreimal so große Unterschiede aufweisen können. Zur Verfügung stand neben den