

Die Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd, Blausäure und Schwefelkohlenstoff bei Unterdruck

Von Dr. G. PETERS und W. GANTER

Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung, Frankfurt a. Main

Eingelegt 9. Oktober 1937

Seitdem brennbare organische Gase und Dämpfe für die Schädlingsbekämpfung empfohlen und verwendet werden, ist auch hier die Frage von Bedeutung geworden, wie die mit der Brennbarkeit verbundenen Explosionsgefahren zu vermindern oder zu vermeiden sind. Neben Blausäure hat sich in den letzten Jahren Äthylenoxyd ein beachtliches Anwendungsgebiet erobert (Wohnungsdurchgasung, Getreideentwesung), da es mit dem Vorzug geringer Giftigkeit für Menschen eine besonders starke Wirkung auf Insekten, insbes. Getreideschädlinge, verbindet. Unter gewissen Voraussetzungen, z. B. für Begasung bei Unterdruck, scheint auch Schwefelkohlenstoff noch technische oder wirtschaftliche Vorteile zu bieten. Während nun gasförmige Blausäure nur in Konzentrationen entzündbar ist, die für die Praxis der „Durchgasung“ nie in Frage kommen, liegt die Entflammungsgrenze für Äthylenoxyd nahe bei den tatsächlich verwendeten Konzentrationen und ist die Handhabung von Schwefelkohlenstoff ohne Explosionsgefahr gar nicht denkbar.

Die Entflammungsgrenzen dieser Gase bei Atmosphärendruck sind bekannt. Auch ist geprüft worden, wie die Explosionsgefahr unter normalen Druckverhältnissen durch gewisse Zusätze vermindert werden kann. So haben u. a. amerikanische Forscher*) schon vor einigen Jahren die unteren und oberen Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd und die Möglichkeit einer Verminderung und Beseitigung der Brennbarkeit durch Zusatz von Kohlensäure untersucht und dabei gefunden, daß ein Zusatz von mehr als $7\frac{1}{2}$ Teilen Kohlensäure zu einem Teil Äthylenoxyd zur vollkommenen Beseitigung der Explosionsgefahr führt. Dementsprechend ist man in der Durchgasungstechnik dazu übergegangen, in Fällen hoher Dosierung ein Äthylenoxyd-Kohlensäure-Gemisch (Cartox) zu verwenden, das dieser Feststellung Rechnung trägt, und reines bzw. kohlensäurearmes Äthylenoxyd (T-Gas) nur dort zu benutzen, wo die benötigten Konzentrationen außerhalb des Explosionsbereiches liegen.

Die in der genannten amerikanischen Veröffentlichung auf Äthylenoxyd-Kohlensäure-Gemische bezogenen Angaben wurden im Gaslaboratorium der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung, Frankfurt a. Main, nachgeprüft

und, von geringen Abweichungen abgesehen, bestätigt. Abb. 1 zeigt die gefundenen oberen und unteren Explosionsgrenzen, die sich bei einem Zusatz von etwa $7\frac{1}{2}$ Teilen Kohlensäure vereinigen; die zugehörigen Messungsergebnisse finden sich in Tabelle 1.

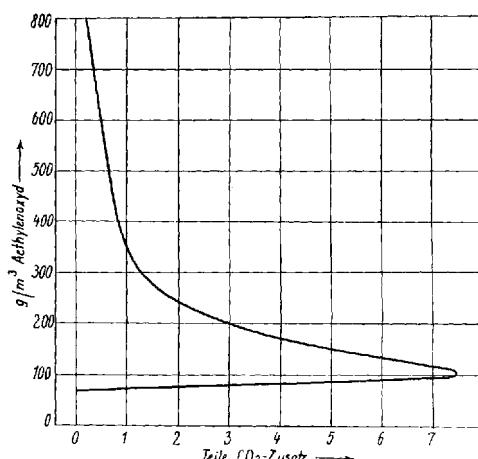


Abb. 1. Entflammungsgebiet von Äthylenoxyd-CO₂-Gemischen bei Atmosphärendruck.

Bemerkenswert an dem Explosionsgebiet des Äthylenoxyds und seiner CO₂-Mischungen ist, daß die obere Verbrennungsgrenze sehr weit hinaufgeht, was bedeutet, daß auch bei weitgehender Verarmung der Luft an Sauerstoff noch Explosionen beobachtet werden. Dies hängt z. T. mit dem schon durch geringe Verbrennungswärme induzierbaren thermischen Zerfall des Äthylenoxyds zusammen. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei Schwefelkohlenstoff und anderen leicht entzündbaren Dämpfen um ausschließlich auf Luftsauerstoff angewiesene Verbrennungsvorgänge (die obere Explosionsgrenze von Schwefelkohlenstoff liegt bei 44 %, die von Blausäure bei 41 %, die von Äthylenoxyd bei 78 %!).

Im Laufe der letzten Jahre hat nun neben der Begasung unter atmosphärischen Verhältnissen auch die Begasung bei Unterdruck für die Schädlingsbekämpfung an Bedeutung gewonnen. Schon heute gibt es zahlreiche größere und kleinere „Vakuum“-Begasungsanlagen, die z. T. mit Unterdrucken bis zu —700 mm Hg arbeiten. Damit wird auch die Frage von Interesse, wie sich die Explosionsgrenzen der betreffenden Gase bei zunehmendem Unterdruck verschieben. Dies konnte in der Vakuumversuchsanlage der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung durch eine große Reihe von Einzelversuchen ermittelt werden, wobei die Zuverlässigkeit der Ergebnisse wiederholt durch ihre Reproduzierbarkeit nachgewiesen wurde. Die Untersuchungsergebnisse sind interessant genug, um hier eingehend besprochen zu werden.

Tabelle 1.

Experimentell gefundene Werte der unteren und oberen Entzündungsgrenze für Äthylenoxyd und seine Gemische mit CO₂ bei Atmosphärendruck und 20° Raumtemperatur.

CO ₂ -Zusatz Teile	Untere Grenze		Oberer Grenze	
	noch entzündbar g/m ³	nicht entzündbar g/m ³	noch entzündbar g/m ³	nicht entzündbar g/m ³
0	74	72	1580	1600
1	76	75	330	340
2	82	80	220	240
3	84	83	180	200
4	85	84	160	180
5	86	85	140	160
6	89	88	130	135
7	96	95	115	120

*) R. M. Jones, Ind. Engng. Chem. 25, 394 [1933].

Versuchsapparatur.

Abb. 2 zeigt die für die Beobachtungen verwandte Versuchsanlage, eine Vakuumkammer von 5 m³ Fassung, mit allem erforderlichen Zubehör an Meßinstrumenten und Schaltmöglichkeiten. Die Messungen hätten selbstverständlich auch mit einer kleineren Laboratoriumsapparatur durchgeführt werden können; aber die Verwendung dieser Anlage erhöhte die Zuverlässigkeit der Ablesungen und verringerte die Fehlerquellen; zudem ließen sich die erforderlichen Gasgemische darin mit größerer Sicherheit herstellen, analysieren und erhalten.

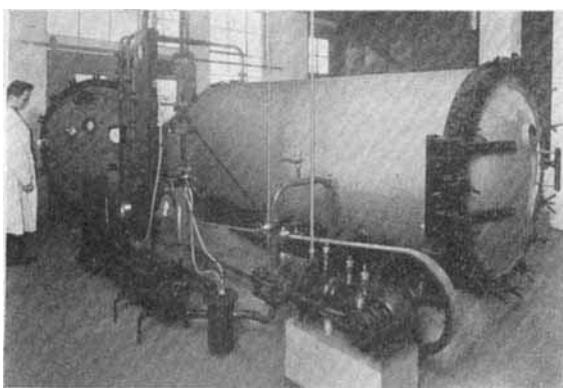


Abb. 2. Versuchsapparatur.

Die Gaskonzentrationen konnten chemisch und auch elektrisch ermittelt und registriert werden; der jeweilige Unterdruck in der Kammer wurde durch ein H. & B.-Gerät aufgezeichnet; die Temperatur blieb für die Dauer der Versuche zwischen 15 und 20°. Die Durchmischung der Gasmengen erfolgte durch längere Kreislaufführung der Gase gemäß Abb. 3, die auch fortgesetzt wurde, solange durch etappenweise Luftzugabe der Unterdruck zu vermindern und damit neue Mischungsverhältnisse herzustellen waren. Die Beobachtung der Entzündbarkeit erfolgte mit einer 50 cm³ fassenden Explosionspipette, die außerhalb der Gaskammer in einen „Nebenkreislauf“ gebracht war, der ebenfalls aus Abb. 3 verständlich wird. Dieser Nebenanschluß sicherte die dauernde Durchspülung der Pipette mit dem jeweils in der Kammer vorhandenen Gasgemisch unter einem ebenfalls dem Kammerinhalt entsprechenden Unterdruck. Die im großen Kammerraum gemessenen Konzentrationen konnten somit zuverlässig — ohne Adsorptionsverluste u. a. zu befürchten — auch in der Explosionspipette angenommen werden.

Die Explosionspipette konnte durch Betätigung eines Induktors beliebig oft eine Funkenzündung erhalten, nachdem zuvor die Verbindung mit der Kammer durch Schließen der Pipettenhähne unterbrochen war. Auf diese Weise gelang es, die Entzündungsgrenzen für das ganze in Frage kommende Mischungsgebiet und für alle Unterdruckbedingungen mit einer für die praktische Auswertung weitgehenden Genauigkeit zu ermitteln.

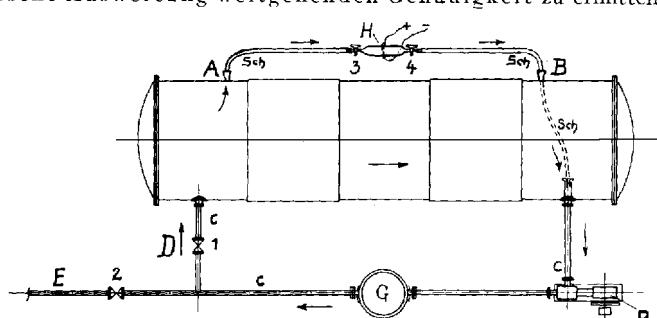


Abb. 3. Schema der Versuchsanordnung.

c-c Kreislaufleitung; A-B Nebenkreislauf mit H Explosionspipette; P Vakuum- und Umwälzpumpe; G Gasentwicklung; 1 Kreislaufventil; 2 Lüftungsventil; 3 und 4 Pipettenverschluß.

Die Intensität der Initialzündung ist natürlich von gewissem Einfluß auf die Entzündungsgrenzen, die niemals absolut zu bestimmen sind. Es wurde daher mit einer so großen Zündfunkenspannung gearbeitet, daß durch weitere Steigerung keine nennenswerte Erweiterung des Zündungsbereiches mehr erreicht werden konnte. Damit wurden die Untersuchungen allen praktisch vorkommenden Möglichkeiten gerecht. (Der Induktor wurde mit 4 bzw. 6 V in der Primärspule belegt. Die Funkenstrecke betrug 2,5 mm.)

Im Grenzgebiet zwischen Entflammbarkeit und Unentflammbarkeit konnten die Konzentrationen dank der großen Gasmengen

äußerst vorsichtig variiert werden, so daß die Grenze auf Bruchteile eines Zehntelprozentes festzulegen war. Die hierzu erforderlichen häufigen Zündungsversuche in der 50-cm³-Pipette konnten die Konzentration des Gemisches in der großen Kammer nicht beeinträchtigen.

Die Untersuchungen wurden mit Äthylenoxyd, Blausäure und Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Aus Gründen, die mit der praktischen Nutzung der Meßergebnisse zusammenhängen, wurden alle Konzentrationsangaben auf g m³ bezogen und damit von der jeweiligen Verdünnung bzw. Gasdichte unabhängig gemacht.

1. Äthylenoxyd.

Die Explosionsgrenzen für reines Äthylenoxyd in Mischung mit Luft mit zunehmendem Unterdruck reichen weit in das Gebiet kleinster Konzentrationen hinein. Während bei atmosphärischem Druck die untere Entzündungsgrenze bei 75 g pro m³ liegt, sind bei einem Unterdruck von —700 mm

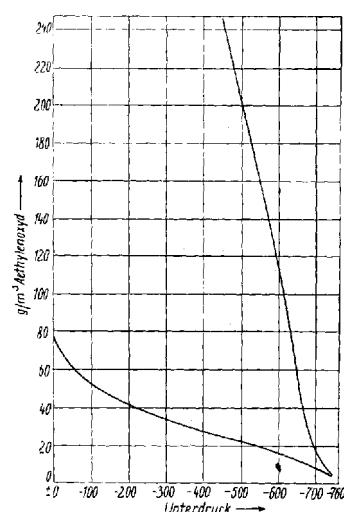


Abb. 4.

Verschiebung der oberen und unteren Explosionsgrenze von Äthylenoxyd mit zunehmendem Unterdruck.

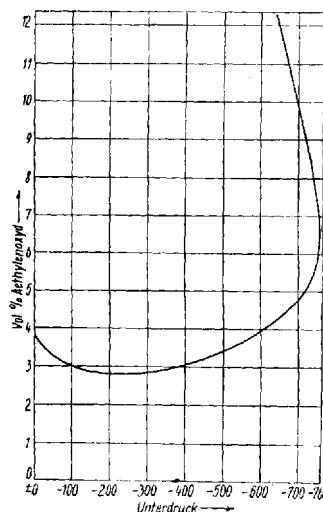


Abb. 5.

Verschiebung der oberen und unteren Explosionsgrenze von Äthylenoxyd mit zunehmendem Unterdruck.

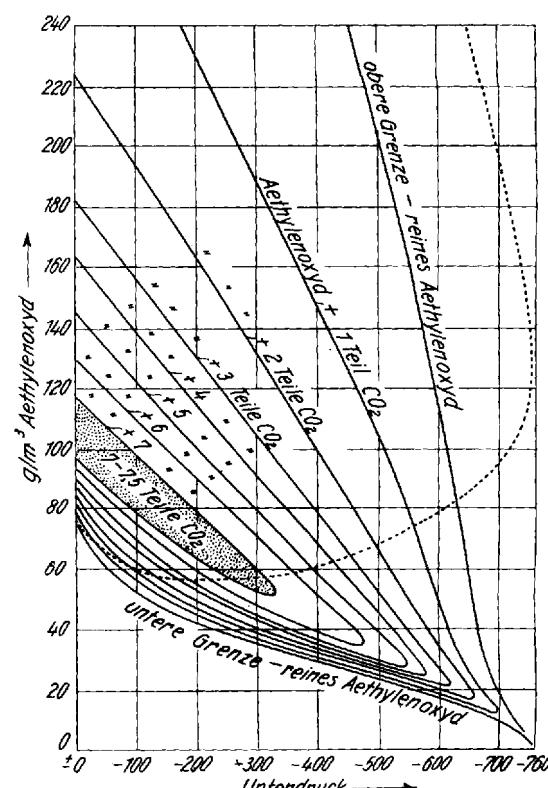


Abb. 6. Verschiebung der oberen und unteren Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd-CO₂-Gemischen mit zunehmendem Unterdruck.

Hg 10 g pro m³ noch gerade entzündbar. Auch die obere Explosionsgrenze zieht sich entsprechend weit hinunter, so daß das Entflammungsgebiet für reines Äthylenoxyd bei Unterdruck von der in Abb. 4 gezeigten Kurve umschlossen ist.

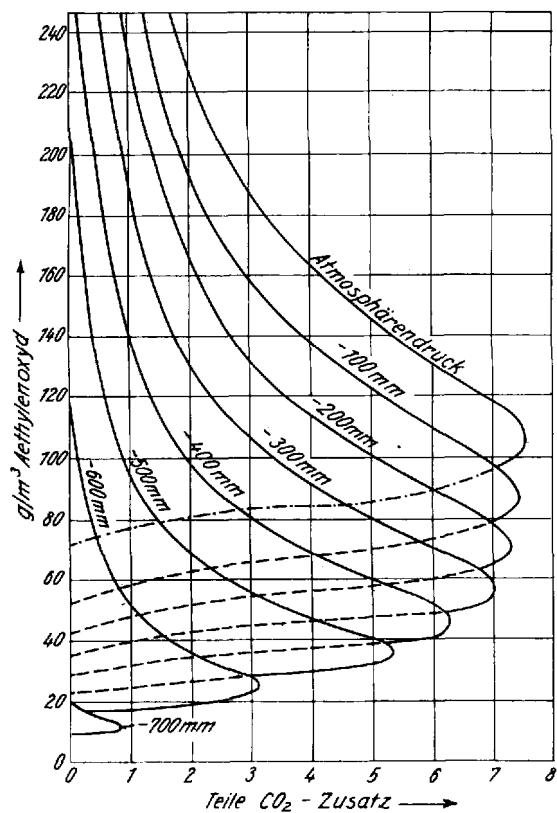


Abb. 7.

Daß die Entzündungsgrenze sich nicht nur der Verdünnung des Gasgemisches entsprechend verschiebt, zeigt Abb. 5; hier ist die Konzentration volumenmäßig angegeben und folgt somit der jeweiligen Verdünnung: Wenn z. B. 75 g Äthylenoxyd im m³ bei Atmosphärendruck einem Anteil von 3,7 Vol.-%

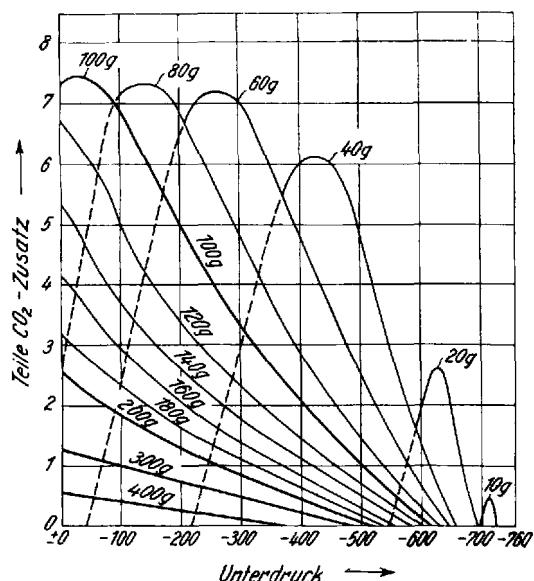


Abb. 8.

entsprechen, so genügen bei einer halben Atmosphäre Unterdruck 37,5 g Äthylenoxyd im m³, um ebenfalls 3,7 Vol.-% einzunehmen. Wenn nun die Gasgemische unabhängig vom Unterdruck ihre Entflammbarkeit nicht veränderten, müßte sich statt der Kurve in Abb. 5 eine gerade Linie ergeben.

In Abb. 6 sind die Entzündungsgrenzen eingezeichnet, die bei dem weiter oben begründeten Kohlensäurezusatz bei Unterdruck ermittelt wurden. Bei sehr hohem Unterdruck

genügen schon geringe Anteile Kohlensäure, um die Explosivität zu beseitigen, und auch bei niedrigem Unterdruck ist das Entflammungsgebiet je nach der Höhe des Kohlensäurezusatzes sehr stark einzuengen.

Tabelle 2.

Untere Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd und Äthylenoxyd-Kohlensäure-Luft-Gemischen bei Unterdruck.

Gaskonzentration in g/m ³ Äthylenoxyd g	Gefundene Grenzwerte des Unterdruckes (in mm Hg) bei 0-7 Anteilen CO ₂ -Zusatz							
	0	1	2	3	4	5	6	7
70	10						125	150
60	60						195	240
50	130						200	
40	220						320	360
30	390	415	440	300	320	360	400	
20	550	570	590					
15	630							
10								

Tabelle 3.

Obere Explosionsgrenzen von Äthylenoxyd und Äthylenoxyd-Kohlensäure-Luft-Gemischen bei Unterdruck.

Gaskonzentration in g/m ³ Äthylenoxyd g	Gefundene Grenzwerte des Unterdruckes (in mm Hg) bei 0-7 Teilen CO ₂ -Zusatz							
	0	1	2	3	4	5	6	7
200	510	280	50					
150	535	380	200	80				
120	560	430	330	220				
100	575	470	375	300	230	165	100	
80	590	500	450	395	335	280	210	150
70	600	540	485	440	395	335	270	
60	620	580	525	480	440	405	350	270
40	660	625	590	560	535	480		
30	670	635	605	580	545	510		
20	690	650	610					

Entsprechend verschiebt sich das gesamte schon in Abb. 1 gezeigte Entflammungsgebiet bei zunehmendem Unterdruck kontinuierlich nach unten, wobei es gleichzeitig eine fortschreitende Verengung erfährt, bis es — bei ganz niedrigen Drucken — verschwindend klein wird (Abb. 7), d. h. mit wachsendem Unterdruck sinkt die untere Explosionsgrenze für reines Äthylenoxyd und seine Gemische mit Kohlensäure rasch nach niedrigeren Konzentrationen ab, gleichzeitig wird die erforderliche Kohlensäureproportion erheblich vermindert. Die Diagrammdarstellung mit den Koordinaten Äthylenoxydkonzentration und Kohlensäurezusatz ist die anschaulichste und einprägsamste.

Um die an sich nicht allzu komplizierten Abhängigkeiten noch von einer dritten Seite zu beleuchten, seien die gefundenen Werte aber auch noch in einem dritten System zusammen-

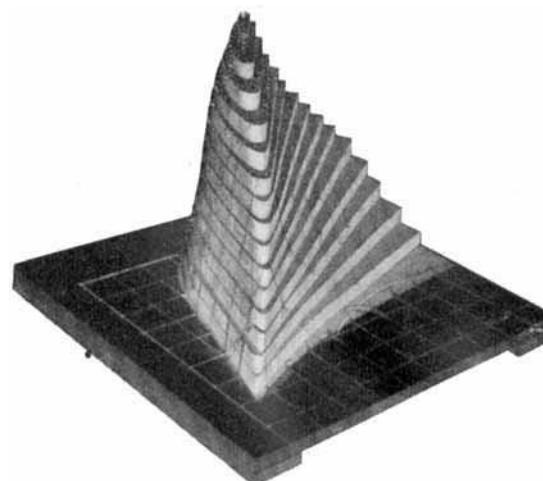


Abb. 9. Holzmodell des Explosionsgebietes von Äthylenoxyd-CO₂-Gemischen bei Unterdruck.

gefaßt, dessen Koordinaten Kohlensäurezusatz und Unterdruck sind (Abb. 8). Diese dritte Darstellungsweise bringt zwar nichts wesentlich Neues; sie zeigt aber besonders deutlich, daß bei hohen Unterdrücken der zur Beseitigung der Entzündbarkeit erforderliche Kohlensäurezusatz immer geringer wird, und daß andererseits sich gleichzeitig immer neue Konzentrationsgebiete gewissermaßen „hervorschieben“, die bei geringerem Unterdruck noch nicht für die Entzündung in

Frage kamen. Sie gibt auch eine brauchbare Andeutung darüber, wie sich die Verhältnisse bei wachsendem Druck, also nach der links an das Diagramm anschließenden Seite hin, gestalten: auf der Druckseite werden die erforderlichen CO_2 -Mengen immer höher werden.

Wie die hier geschilderten Abhängigkeiten in ihrer Gesamtheit mit einem dreidimensionalen Modell dargestellt werden können, zeigt Abb. 9.

Folgerungen für die Verwendung von Äthylenoxyd.

Rein wissenschaftlich gesehen ist das Ergebnis der Untersuchungen interessant, weil es zeigt, in welchem Umfange Äthylenoxyd kraft seines eigenen Energiegehaltes entzündlich ist, und welch geringe Mengen Luftsauerstoff noch zusätzlich benötigt werden. Es zeigt ferner in übersichtlicher Vollständigkeit die Abwandlung der verschiedenen Abhängigkeiten je nach Änderung von Unterdruck, entzündbarer Gasmenge und Kohlensäurezusatz.

Für den Gaspraktiker, den diese Verhältnisse nur in bezug auf die Anwendung dieses Gases zur Schädlingsbekämpfung interessieren, ist jetzt eine sichere Basis für die Überlegung gefunden, wieweit in Vakuumkammern Entzündungsmöglichkeiten gegeben sind oder nicht. Dabei ist es weniger von Bedeutung, ob die Entzündbarkeit zu umgehen ist; denn bei der Art der Durchgasungsmethoden und -anlagen ist Entzündbarkeit nicht identisch mit Explosionsgefahr, wenn man von vornherein die Brennbarkeit der Gase kennt und sie in Rechnung stellt.

Der Begasungspraktiker weiß genau, welchen Verlauf die Gaskonzentration während der Dauer einer Begasung nimmt und wie während dieser Zeit der Unterdruck langsam — bzw. bei der Lüftung plötzlich — abfällt und kann aus den hier mitgeteilten Ergebnissen die Nutzanwendung ableiten.

1. Beispiel:

100 g Äthylenoxyd pro m^3 sind im Gemisch mit 300 g CO_2 pro m^3 bei einem Unterdruck von 650 mm Hg eingegeben; das Gemisch (1 : 3) ist bei diesem Unterdruck nicht brennbar. Während der Einwirkungszeit fällt die Gaskonzentration infolge Absorption durch das begaste Material auf etwa 30 g Äthylenoxyd pro m^3 und 240 g CO_2 pro m^3 ab. Dieses Gemisch (1 : 8) ist unter allen Umständen unentzündbar und auch nach erfolgter Lüftung bei Atmosphärendruck nicht brennbar.

2. Beispiel:

50 g Äthylenoxyd pro m^3 im Gemisch mit 100 g CO_2 pro m^3 werden bei —600 mm Hg angewendet. Das Gemisch (1 : 2) ist bei diesem Unterdruck nicht entzündbar. Während der Einwirkung geht die Konzentration auf 20 g Äthylenoxyd pro m^3 und 80 g CO_2 pro m^3 herunter; das Gemisch (1 : 4) bleibt ebenfalls bis zur Lüftung unentzündbar.

An Hand der Diagramme lässt sich leicht entscheiden, welche Mindestmengen Kohlensäure für die völlige Beseitigung der Entzündungsgefahr Verwendung finden müssen, oder ob im Verlaufe der Einwirkungszeit eine Zone der Entzündbarkeit durchschnitten wird.

2. Blausäure.

Die Untersuchungen an Blausäure gestalteten sich einfacher, weil ein Zusatz indifferenter Gase, also etwa Kohlensäure, nicht in Frage kam. Die untere Explosionsgrenze der Blausäure liegt bereits hoch genug, um jede Explosionsgefahr bei praktischen Durchgasungsarbeiten auszuschließen. Es war lediglich nachzuprüfen, ob diese untere Entzündungsgrenze der Blausäure, ähnlich wie bei Äthylenoxyd zuvor beobachtet, sich mit zunehmendem Unterdruck stark nach niedrigen Konzentrationen verschiebt.

Die obere Entzündungsgrenze liegt bei atmosphärischem Druck mit 41 Vol.-% (vgl. Äthylenoxyd mit 79 Vol.-%!) verhältnismäßig tief und die untere Entzündungsgrenze bei rund 7 Vol.-% ziemlich hoch. Die untere Entzündungsgrenze konnte übrigens bei unseren Untersuchungen erstmalig mit großer Genauigkeit ermittelt werden; die bisher in der Literatur zu findenden Angaben schwanken zwischen 8,2 und 12 Vol.-%.

Die Messung der Explosionsgrenzen wurde in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, vorgenommen, wobei in allen Fällen durch sehr langsames Zumischen und durch vorsichtige

und schrittweise Herstellung der verschiedenen Blausäure-Luft-Gemische der Übergang von dem Explosionsgebiet in das Gebiet der Nichtentzündbarkeit genau beobachtet werden konnte. Unmittelbar an der Grenze selbst traten die Entflammungserscheinungen nur äußerst schwach und mit zeitlicher Verzögerung auf. Eine Verschiebung der Grenzen erfolgte bei Änderung der Zündungsstärke, der Induktor wurde abwechselnd mit 4 V und mit 6 V betrieben, jedoch ist die Verschiebung nur unwesentlich. Alle Einzelheiten der Abhängigkeit des Explosionsbereiches vom Unterdruck sind aus Abb. 10 ersichtlich.

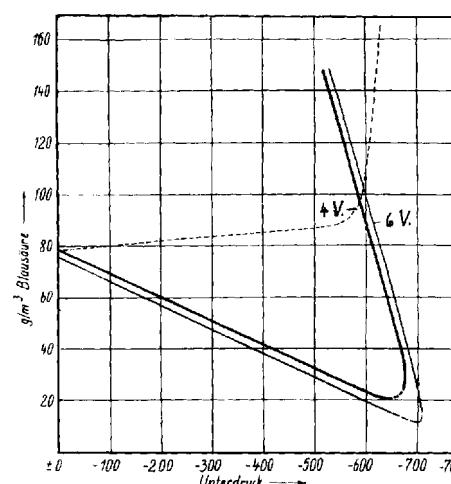


Abb. 10. Verschiebung der oberen und unteren Explosionsgrenze von Blausäure mit steigendem Unterdruck.

Im Gegensatz zu der bei Äthylenoxyd gemachten Beobachtung, daß auch volumenmäßig gerechnet die untere Explosionsgrenze mit zunehmendem Unterdruck zunächst abfällt, ist bei Blausäure festzustellen, daß sie — in Volumenprozenten gerechnet — leicht ansteigt. Dies ist in Abb. 10 durch die punktierte Linie klargestellt.

Tabelle 4.
Untere und obere Explosionsgrenzen von Blausäure-Luft-Gemischen bei Unterdruck.

Gaskonzentration in g/ m^3 Blausäure g	Gefundene Grenzwerte des Unterdruckes (in mm Hg)			
	untere Zündgrenze		obere Zündgrenze	
	4 V	6 V	4 V	6 V
75	40	10	620	635
70	90	60	625	640
60	200	170		
40	420	380	665	680
30	525	480		
25	575	530	675	695
20		590		705
15		650		710

Folgerungen für die Verwendung von Blausäure.

Für die Blausäure gilt in noch höheren Maße als für Äthylenoxyd, daß die mit steigendem Unterdruck sinkende Explosionsgrenze für die Praxis der Unterdruckentwesung ohne große Bedeutung ist, da das Explosionsgebiet die tatsächlich angewandten Blausäurekonzentrationen auch bei hohem Unterdruck kaum berührt. Die praktisch in Frage kommenden Dosierungen betragen maximal 20 g/ m^3 , wovon unmittelbar nach der Entwicklung schon mindestens 25—30 % durch Adsorption verlorengehen; die praktisch vorkommenden Unterdrücke brauchen —600 mm Hg nicht zu unterschreiten, wenn besonders hohe Konzentrationen angewandt werden.

3. Schwefelkohlenstoff.

Die untere Explosionsgrenze für Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemische liegt schon bei Atmosphärendruck sehr tief, nämlich bei nur 1,25 Vol.-%, 34 g CS_2/m^3 . Die zu Zwecken der Schädlingsbekämpfung anzuwendenden Schwefelkohlen-

stoffmengen liegen dagegen stets weit über der unteren Explosionsgrenze; sie liegen selten unter 200 g/m³; gerade in Unterdruckkammern werden häufig 500—1000 g CS₂/m³ benötigt. Es konnte daher auf die Untersuchung der ohnehin geringfügigen Verschiebung der unteren Grenzen des Explosionsgebietes verzichtet und die Messung auf die oberen Entzündungsgrenzen beschränkt werden.

Bei der hohen Explosivität der Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemische mußte mit größter Vorsicht gearbeitet werden; auf die entsprechenden Maßnahmen sei hier nicht weiter eingegangen. Das Verdampfen selbst großer Mengen Schwefelkohlenstoff bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Auch die Durchmischung der Gas- und Luftpunktmengen durch den Kreislauf, also durch die Pumpe hindurch, erfolgte ohne Störung (nur bei ganz hohen Unterdrücken wurden im Pumpenzylinder kleine Explosionen vernommen, die auf die dort herrschende höhere Temperatur und die dadurch bewirkte Zündung des Gasgemisches zurückzuführen waren).

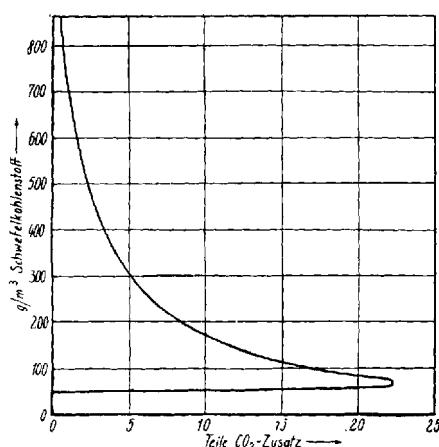


Abb. 11. Entflammungsgebiet von Schwefelkohlenstoff-CO₂-Gemischen bei Atmosphärendruck.

Die Wirkung des Kohlensäurezusatzes auf die Lage der Entzündungsgrenzen ist ähnlich der weiter oben für Äthylenoxyd beschriebenen. Bei normalem Druck verschieben sich die Explosionsgrenzen mit wachsendem CO₂-Zusatz (Abb. 11) nur zögernd, so daß mehr als 22,2 Volumenteile (12,9 Gewichtsteile) CO₂ auf ein Teil CS₂ erforderlich werden, um die Zündungsgefahr ganz zu beheben (bei Äthylenoxyd genügen 7,5 Teile CO₂).

Interessanterweise verschiebt sich nun das so ermittelte Zündungsgebiet mit wachsendem Unterdruck sehr erheblich. Das aus Tabelle 5 entstandene Diagramm in Abb. 12 macht dies deutlich. Aus diesem Diagramm läßt sich also ebenfalls

ableiten, wieweit bei den in der Durchgangspraxis üblichen CS₂-Konzentrationen mit Unterdruck und Kohlensäurezusatz die Explosionsgefahr zu beseitigen ist.

Tabelle 5.
Obere Explosionsgrenzen von Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen
(vgl. Abb. 12).

Gaskonzentration in g/m ³ Schwefelkohlenstoff g	Gefundene Werte des Unterdrucks (in mm Hg) bei 0—2,0 Gew.-Teil. ^{a)} CO ₂ -Zusatz								
	0	0,17	0,29	0,38	0,5	0,67	0,71	1,0	2,0
170	670	—	—	—	610	—	—	555	400
340	590	—	—	—	—	—	430	370	—
510	565	—	465	—	375	—	300	210	—
680	535	460	—	380	305	240	—	—	—

^{a)} 1 Gewichtsteil CO₂ = 1,73 Volumenteile CO₂.

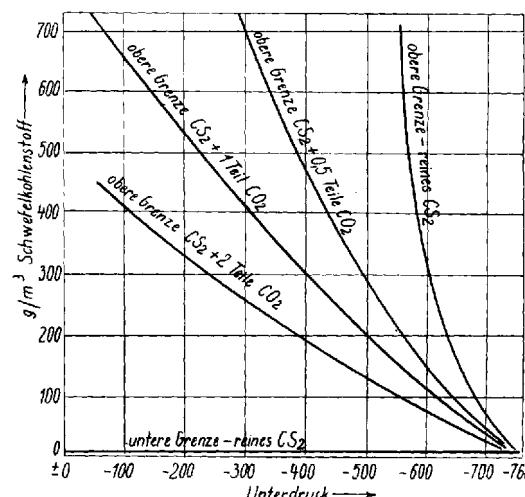


Abb. 12. Verschiebung der oberen Explosionsgrenze von Schwefelkohlenstoff-CO₂-Gemischen mit steigendem Unterdruck.

Folgerungen für die Verwendung von Schwefelkohlenstoff.

Lage und Beeinflußbarkeit der unteren Zündgrenzen sind für die hier angestellten Betrachtungen unerheblich, weil sie im Gebiet verhältnismäßig niedriger Konzentrationen liegen und die praktisch vorkommenden CS₂-Konzentrationen selten oder nie unterhalb dieser Grenzen fallen. Sie liegen sogar eher oberhalb der oberen Zündungsgrenzen, sofern diese durch Kohlensäurezusatz schon etwas gesenkt worden sind. Bei mittleren und höheren Unterdrücken schwindet die Explosionsgefahr schon mit geringen CO₂-Zusätzen. Höhere Konzentrationen fallen bei Unterdruck auch ohne solche Zusätze nicht mehr in das Explosionsgebiet.

[A. 117.]

Endlich quecksilberfreie Haarfilzhüte!

Von Prof. Dr. ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem

Eingeg. 27. November 1937

Die Haarfilzhutfabriken sind heute in der deutschen Industrie die hauptsächliche und fast einzige Stätte häufiger starker chronischer Quecksilbervergiftungen. Die Arbeiter oder Arbeiterinnen, um die es sich zumeist handelt, leiden nach längerer Beschäftigung unter den charakteristischen Erscheinungen nervös-psychischer und körperlicher Art, Reizbarkeit, Depressionen, Kopfschmerzen, Katarrhen, Mund-, Mund-, Nierenbeschwerden usw.¹⁾, und werden oft in ihrer Arbeitsfähigkeit und Lebensfrische aufs schwerste geschädigt.

¹⁾ Vgl. A. Stock, Die chronische Quecksilber- und Amalgamvergiftung, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7, 388 [1936].

Das zur Herstellung der Haarfilzhüte dienende, meist von Kaninchen oder Hasen herrührende Haar wird in den „Haarschneidereien“, deren Hauptort Belgien ist, einem schon seit langer Zeit gebräuchlichen, von Frankreich aus gegangenen „Beiz“-Verfahren unterworfen²⁾, das die an sich glatte Haaroberfläche verfilzbar macht. Die Beize wird durch Lösen von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure hergestellt; sie ist eine Lösung von Quecksilber (II)-nitrat in der verdünnten Säure. Nach E. Elöd wirkt sie auf

²⁾ Eine eingehende Beschreibung der Haarfilz- und Hutfabrikation findet sich in E. W. Baader u. E. Holstein: Das Quecksilber usw. mit eingehender Darstellung der gewerblichen Quecksilbervergiftung, Berlin 1933, S. 39—50.