

bis sie hellgelb wird. Die siedende Lösung versetzt man nach und nach mit Wasser und den entstehenden gelben Niederschlag kocht man abermals mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink noch eine  $\frac{1}{4}$  Stde. Durch Fällen mit Wasser wird das gelbe Rohprodukt wieder erhalten. Man krystallisiert 2-mal aus Eisessig um. Hellgelbe, rechteckige oder bienenwaben-artige Platten; schmilzt unscharf um  $271^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1557 g Sbst.: 0.3714 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.2262 g Sbst.: 0.1034 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S. Ber. C 65.1, H 3.90, S 6.21.  
Gef. » 65.07, » 3.9, » 6.28.

Die Tetraacetylverbindung ist schwer löslich in Alkohol, Essigester, Trichloräthylen, Xylool und Ligroin. Die Pyridin-Lösung scheidet nach tagelangem Stehen dunkelblaue Krystalle ab (Monoacetylverbindung?).

Gegen Alkali, Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich ähnlich wie die Diacetylverbindung.

#### 1.4.1'.4'-Tetrabenzoylverbindung.

Die goldgelbe, abgekühlte Küpe von Dinaphthothiophen-dichinon versetzt man mit Benzoylchlorid und schüttelt, worauf sofort eine graue, amorphe Fällung auftritt. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Benzol und Xylool. In heißem Nitro-benzol ist sie leicht löslich. Sie wird zweckmäßig aus Pyridin umkrystallisiert, aus dem man sie in hellgelben Nadelbüscheln erhält. Schmp. um  $330^{\circ}$  unter Zersetzung. Ihr Verhalten gegen Alkali, kalte konz. Schwefelsäure und kalte konz. Salpetersäure ist analog demjenigen der übrigen Acylverbindungen.

---

### 281. P. Beyersdorfer: Zur Kenntnis der Explosionen organischer Staubarten. Experimentaluntersuchung am einfachen Beispiel des Zuckerstaubes.

[Aus d. Laborat. d. Zuckerfabrik Frankenthal.]

(Eingegangen am 26. Juni 1922.)

Organische Staubarten — Ruß-, Kohlen-, Harz-, Bärlappssamen-, Krapp-, Seifen-, Baumwollen-, Getreide-, Mehl-, Stärke-, Dextrin-, Zuckerstaub u. dgl. m. — waren wiederholt, häufiger als allgemein bekannt, die Ursache folgenschwerer Explosionen. Eine umfangreiche Zusammenstellung solcher Staubarten, geordnet nach dem Grade der Gefährlichkeit, gibt R. V. Wheeler<sup>1)</sup>, während wir bei Watson Smith<sup>2)</sup>, S. F. Peckham<sup>3)</sup> und David J. Price<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> R. V. Wheeler, Soc. 103, 1715—1722; Übersetzung: Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 67, 622.

<sup>2)</sup> Watson Smith, Soc. Chem. Ind. 1906, 25; Übersetzung: Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 67, 611.

<sup>3)</sup> S. F. Peckham, Soc. Chem. Ind. 26, 244—245; Übersetzung: Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 67, 617.

<sup>4)</sup> D. J. Price, Chem. a. Metall. Engineering 1921, 29.

vornehmlich Angaben über die Heftigkeit zahlreicher — meist Mehl — Staubexplosionen finden, die sich in England und Amerika ereignet haben. Nach D. J. Price haben allein die von Mai 1919 bis Ende 1920 in Amerika erfolgten Staubexplosionen über 88 Menschenleben gefordert und etwa 7 000 000 Dollar Schaden verursacht. Die größten Staubexplosionen, die in den letzten Jahren in Deutschland stattgefunden haben, waren die vom 9. Februar 1916 und 16. Mai 1917 in der Zuckerfabrik Frankenthal, die vom 4. August 1917 in der Zuckerfabrik Stettin sowie die vom 6. April 1921 in der Zuckerraffinerie Tangermünde.

Die Literatur über Staubexplosionen, die wirkliche Tatsachen auf Grund eingehender Experimentaluntersuchungen bringt, ist nicht umfangreich. Im wesentlichen befassen sich die Arbeiten, als deren beachtenswerteste die von Faraday und Lyell<sup>1)</sup>, Engler<sup>2)</sup>, Taffanel und Durr<sup>3)</sup>, R. V. Wheeler<sup>4)</sup>, H. H. Brown<sup>5)</sup> und Fr. Weinmann<sup>6)</sup> zu nennen sind, mit Untersuchungen über die Entzündungstemperatur der Staubart<sup>2, 3, 6)</sup>, die untere und obere Explosionsgrenze<sup>6)</sup>, den Explosionsdruck<sup>5)</sup>, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme<sup>3)</sup> und den Einfluß der Beimengung explosibler Gase zum Staub<sup>2, 6)</sup>. Soweit zahlenmäßige Angaben verschiedener Autoren vorliegen, weichen sie beträchtlich voneinander ab. So wird die niedrigste Entzündungs- bzw. Explosionstemperatur von Zuckerstaub angegeben von Taffanel und Durr zu 460°, von R. V. Wheeler zu 540°, von Fr. Weinmann zu 475° in seinem abschließenden Bericht vom Januar 1919 an die Zuckerfabrik Frankenthal, in deren Auftrag er die Untersuchungen ausgeführt hat, und zu 425° als endgültiger Wert in seiner Veröffentlichung. Da der Zweck einer Arbeit wie der vorliegenden letzten Endes der ist: die Bedingungen für das Zustandekommen einer Explosion festzulegen und den Mechanismus, die Phasen der Explosion zu ergründen, um aus dieser Kenntnis heraus Vorbeugungsmaßnahmen zu treffen, ergab sich für die Arbeit folgende Gliederung:

1. Thermische Untersuchungen;
2. elektrische Untersuchungen.

<sup>1)</sup> Faraday, Vortrag i. d. Royal Institution am 17. Jan. 1845.

<sup>2)</sup> Engler, Ch. I. 1885, 171 u. 385.

<sup>3)</sup> Taffanel und Durr, C. r. 152, 718—721. <sup>4)</sup> I. c.

<sup>5)</sup> H. H. Brown, Journ. Ind. a. Engin. Chemistry 1917, 269—275.

<sup>6)</sup> Fr. Weinmann, Z. f. d. Berg-, Hütt- u. Sal.-Wesen i. pr. St. 1920, 68. 100—114.

### I. Thermische Untersuchungen.

Die ersten, vor 2 Jahren begonnenen Untersuchungen, die in enge Anlehnung an die Arbeit von Weinmann<sup>1)</sup> durchgeführt wurden, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Die Apparatur war für quantitative Messungen unzureichend. Es gelang wohl mit Hilfe der verschiedensten Wärmequellen — brennendes Zündholz, rot- bis gelbglühender Draht, elektrisches Bogenlicht — äußerst heftige Explosionen zu erzeugen; aber eine tiefere Kenntnis vermittelten diese Demonstrationsversuche nicht. Ebensowenig ist der Weinmannsche Apparat, der mit einer beflügelten, um eine wagrechte Achse drehbaren Walze den Staub in einem rechtwinklig-parallelepipedischen Kasten aufwirbelt, geeignet zur Bestimmung der unteren und oberen Explosionsgrenze. Bei dem hohen spez. Gew. des Rohrzuckers — ca. 1.6 — ist es eben unmöglich, eine hinreichend homogene Staubwolke zu erzeugen. Die Staubwolke, die durch Aufwirbeln einer gewogenen Menge Zuckstaub mittels des Flügelrades in dem Gefäß von bekanntem Rauminhalt erzeugt wird, hat eben die Zonen verschiedener Dichte, wie sie Wirbeln eigen sind. Ob Zündung oder Explosion eintritt, hängt davon ab, mit welcher Geschwindigkeit sich der Staub an der Zündvorrichtung vorbeibewegt und von welcher Dichte der Teil des Staubwirbels ist, der die Zündvorrichtung trifft. Die Ergebnisse solcher Versuche müssen als zufällige bezeichnet werden.

Nach vielen Irrwegen, auf die wir durch das Bestreben geführt worden waren, die Versuche in möglichst großem Maßstabe durchzuführen, kamen wir zu folgender Versuchsanordnung (Fig. 1), mit der wir die thermischen Untersuchungen mit befriedigendem Ergebnis durchführen konnten:

Der gläserne Explosionskolben E war an einem Stativ so befestigt, daß er sich in der Mitte des Kupferkessels K mit allseits gleichem Abstand von dessen Wandungen befand. Der Kupferkessel war in einen Zylinder aus Schwarzblech gehängt, welcher außen mit 3 mm starker Asbestpappe als Wärmeschutz bekleidet war. Kupferkessel und Blechzylinder halten in Höhe der Kolbenmitte je 2 Glimmerfenster F [ $(5\text{ cm})^2$ ] diametral gegenüber die eine Beobachtung der Vorgänge im Kolben ermöglichten. Kupferkessel und Blechzylinder hatten außerdem in Höhe der Glimmerfenster und in beiderseits gleichem Abstand von diesen insgesamt 2 sich deckende, kreisrunde Öffnungen, welche die Ein- und Durchführung des konischen Ansauges a des Explosionskolbens ermöglichten. Der Explosionskolben hatte ein Fassungsvermögen von rund  $600\text{ cm}^3$  (kugeliger Teil 9 cm Dmr.; zylindrischer Teil 5 cm Dmr., 4.5 cm Höhe; konischer Teil 4 cm Dmr. am Kolben, 16 cm Länge). Am inneren Ende der eingeschmolzenen Glasmöhre b

<sup>1)</sup> Fr. Weinmann, Z. f. d. Berg-, Hütt- u. Sal.-Wesen i. pr. St. 1920, 68, 100—114.

war ein flaches Säckchen aus dünnem Aluminiumblech [ $(4.5 \text{ cm})^2$ ] so befestigt, daß seine schwach zylindrisch-konkav zum konischen Ansatz gebogene Fläche diesem gerade zugekehrt war. Das oben angeschmolzene Röhrchen d diente als Auspuff der Explosionsgase, der konische Ansatz a zum

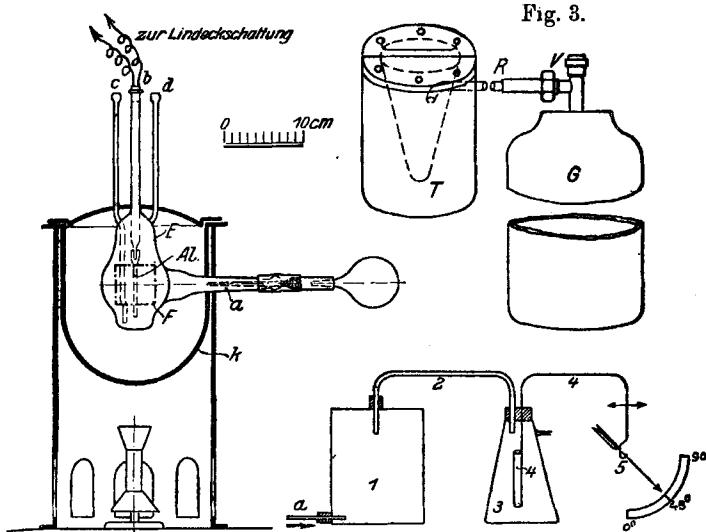


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Einblasen des Zuckerstaubes gegen das Aluminiumblech Al, das eingeschmolzene Röhrchen c zum Einleiten von Gasen. Durch die Glasröhre b wurde bis zur Mitte des Aluminiumsäckchens Al das Thermometer eingeführt. Als Wärmequelle diente ein Franke-Brenner Größe 3. Bedeckt wurde der Thermostat oben mit einem Deckel aus Kupfer und zwei Deckeln aus Asbestpappe. Das Einblasen des Zuckerstaubes geschah mittels eines Gummiballes durch ein Glasröhrchen von 5 mm Dmr., das bis zu einer Capillare von 1 mm Dmr. ausgezogen war. Der weite Teil dieser Glasröhre diente zur Aufnahme des Staubes. Die Menge des Staubes konnte durch Wägung vor und nach dem Einblasen bestimmt werden. Das Einführen der Einblas-Capillare in den konischen Ansatz a wurde erst unmittelbar vor dem Erreichen der gewünschten Temperatur vorgenommen, um zu starke Erwärmung der Capillare zu vermeiden. Aus dem gleichen Grunde endete die Spitze der Capillare etwa beim Kupferkessel. Der weite Teil des Einblas-Röhrchens wurde mit dem zur Olive aufgeblasenen Ende des konischen Ansatzes durch ein Stückchen Gummischlauch verbunden.

Da alle Versuche bei einer genau bestimmten Temperatur ausgeführt wurden, seien Einstellung und Messung der Temperatur beschrieben. Das Einblasen des Zuckerstaubes geschah grundsätzlich bei fallender Temperatur.

Der Kupferkessel wurde direkt erhitzt. Dessen nach innen strahlende Wärme ging der Reihe nach über auf Luft im Kessel — Glas des Explosionskolbens — Luft in diesem — Aluminiumsäckchen mit Thermometer. Die Flamme wurde einige Grad vor erreichter Versuchstemperatur ausgedreht und zwar so rechtzeitig, daß die strahlende Wärme des Kupfers gerade noch ausreichte, um Aluminiumsäckchen mit Thermometer auf etwa  $1^{\circ}$  über Versuchstemperatur zu erwärmen. Hatte dann bei fallender Temperatur das Aluminiumsäckchen die vom Thermometer angezeigte Versuchstemperatur erreicht, so wurde der Zuckerstaub gegen das Aluminiumblech geblasen. — Bei dieser Ausführung des Versuchs mußte das Aluminiumblech der heißeste Teil des ganzen Systems sein. Es konnte also Zuckerstaub, der etwa an die Kolbenwand geflogen wäre — was übrigens nie beobachtet wurde —, nicht die Ursache der Explosion sein; denn die Kolbenwand mußte eine niedrigere Temperatur haben als das Aluminiumblech.

Zur Temperaturmessung erwiesen sich Quecksilberthermometer wegen der Trägheit des Quecksilberfadens als ungeeignet. Darum wurde die Temperatur mit Hilfe von Thermoelementen aus Silber-Konstantan, geprüft von der P. T. R., mittels der Kompensationsmethode nach Lindecker gemessen. Da die P. T. R. die Thermokraft der Elemente nur von 100 zu  $100^{\circ}$  angibt, das Kurvenstück dieser Intervalle aber bei weitem noch keine Gerade ist — die Abweichung von der Geraden kann bis zu  $2^{\circ}$  betragen —, wurden durch Zusammenfassen je dreier Eichpunkte nach der Methode der kleinsten Quadrate Interpolationsgleichungen und aus diesen Gleichungen die Thermokräfte von 10 zu  $10^{\circ}$  berechnet. Jetzt erst wurde die Eichkurve auf Millimeterpapier gezeichnet.

Abszisse: Millivolt;  $0.01$  Millivolt = 1 mm;

Ordinate: Grade C;  $1^{\circ}$  = 2 mm.

Die Kurvenstücke von 10 zu  $10^{\circ}$  wurden als Gerade gezeichnet. Für den in der Regel gebrauchten Meßbereich — max. 30 Millivolt — entsprach 1 Galvanometergrad  $0.17^{\circ}$ .

Die Meßeinrichtung wurde wiederholt, in der Regel zu Beginn und am Ende von Versuchsreihen, geprüft mit Hilfe von Stoffen wohldefinierter Siedepunkte.

Für die Zuverlässigkeit der Messungen zwei Beispiele:

1. Siedepunkt des Wassers:

Meßbereich: max. 7.5 Millivolt.

Thermokraft des Elementes im Dampfe des siedenden Wassers:

66.5° am Milliamperemeter . . . . .	3.325 Millivolt
entsprechend . . . . .	$101.064^{\circ}$

Korrektur für die Klemmentemperatur  $18.8^{\circ}$  . . . . .  $-1.02^{\circ}$ ,

somit Siedepunkt korrigiert . . . . .  $100.04^{\circ}$ <sup>1)</sup>.

2. Siedepunkt des Schwefels:

Meßbereich: max. 30 Millivolt.

Thermokraft des Elementes im Dampfe des siedenden Schwefels:

106.5° am Milliamperemeter . . . . .	31.30 Millivolt
entsprechend . . . . .	$445.0^{\circ}$ ,

Korrektur für die Klemmentemperatur  $19.0^{\circ}$  . . . . .  $-0.6^{\circ}$ ,

somit Siedepunkt des Schwefels . . . . .  $444.4^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Von der Luftdruckkorrektur von  $0.44^{\circ}$  für  $b = 748.0$  mm wurde Abstand genommen, da der Siedekolben mit einem Wattebausch verschlossen worden war.

Die Genauigkeit der Messungen wurde noch beeinflußt durch die Wärmeausstrahlung des Thermostaten. Um eine Maßzahl für diese zu bekommen, wurde die Zeit ermittelt, welche der Zeiger des Galvanometers brauchte, um um je 10 Kreisgrade =  $1.7^{\circ}$  zu fallen. Als Ausgangstemperatur wurden  $412^{\circ}$  bei einer Lufttemperatur von  $20^{\circ}$  gewählt. Diese Temperatur wurde um  $1^{\circ} = 6$  Galvanometergrade überschritten. Erst beim Passieren des Punktes  $412^{\circ}$  in der fallenden Temperatur wurden die Zeitmessungen begonnen. Der Thermostat kühlte sich ab um die

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	$1.7^{\circ}$ .
19.4	18.6	12.0	11.0	10.0	10.0	9.4	9.4	9.2	9.2	9.0	9.0	Sek.

Ein Zeitunterschied von 1 Sek. zwischen Temperaturbeobachtung und Einblasen des Staubes bedingte demnach nur einen Fehler von  $1.7:19.4 = 0.09^{\circ}$ . Berücksichtigt man noch den Einfluß von Geschwindigkeit und Dichtigkeit der Staubwolke sowie den Einfluß der doch ein wenig unterschiedlichen Menge der mit dem Staub eingeblasenen kälteren Luft, welche Einflüsse durch die Art des Einblasens bedingt sind, so kommt man zu einer Genauigkeit der Messungen von sicher  $\pm 1^{\circ}$ .

In der folgenden Zusammenstellung werden die Begriffe Entzündung, Entflammung und Explosion gebraucht.

Eine »Entzündung« sei ein Vorgang, der eine sichtbare Verbrennung auslöst. Ihre Ursachen können dynamischer, thermischer oder elektrischer Natur sein. Die Entzündung kann zur Entflammung oder zur Explosion führen.

»Entflammung« sei ein sichtbarer Verbrennungsvorgang, der mit geringer Geschwindigkeit unter entsprechend geringer Druckwirkung durch den brennbaren Stoff fortschreitet und die Fähigkeit zu weiterer thermischer Zündung hat.

»Explosion« sei ein sichtbarer Verbrennungsvorgang, der mit großer Geschwindigkeit unter entsprechend starker Druckwirkung durch den brennbaren Stoff fortschreitet und die Fähigkeit besitzt, Räume, die mit unbrennbarem Stoff erfüllt sind, zu durchheilen und beim Auftreffen auf entzündbare Stoffe diese wieder zu entzünden, sei es durch thermische Zündung oder durch dynamische Stoßzündung.

#### Die niedrigste Entzündungstemperatur des Zuckerstaubes.

Der zu allen Versuchen verwendete Zuckerstaub war durch ein Sieb Nr. 270 — 10 000 Maschen je  $\text{cm}^2$  — gesiebt, im Vakuum-Trockenschrank bei  $105^{\circ}$  und 100 mm getrocknet und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt worden. Bei der

ultramikroskopischen Untersuchung des Staubes<sup>1)</sup> in den verschiedensten Flüssigkeiten — Wasser, Toluol, Äther, Alkohol 99-proz., Tetrachlorkohlenstoff — wurden wahrgenommen: Tyndall-Effekt: also Amikronen, die bei Gold auf  $0.8-1.7 \cdot 10^{-7}$  cm geschätzt werden; lebhafte Brown'sche Bewegung: also echt kolloidale Lösung — Goldteilchen mit diesen Eigenschaften werden auf  $6-15 \cdot 10^{-7}$  cm geschätzt —; langsame Brown'sche Bewegung: also große kolloide Teilchen, an der Grenze zwischen mikroskopischer und ultramikroskopischer Sichtbarkeit, und größere Aggregate. Man darf demnach wohl annehmen unter Zugrundelegung der Schätzung anderer Moleküldurchmesser, daß sich in dem Zuckerstaub Teilchen aller Größenordnungen vorfinden, vielleicht sogar Zuckermoleküle.

a) Entzündungstemperatur in Luft; 20.8% O<sub>2</sub>.

Es werden nur die 10 am dichtesten beieinander liegenden Werte aufgeführt. Unter 410° trat niemals, über 411° stets Entzündung ein, die immer den Charakter einer heftigen Explosion hatte. Die Zeiten vom Zeitpunkt des Einblasens bis zum Zeitpunkt der Zündung (in der Zusammenstellung kurz »Zeit« genannt) schwankten zwischen 4 und 12 Sek.

Temp.		Temp.		Zeit
409°	keine Zündung	410°	Zündung	4.0 Sek.
409°	»	410°	»	4.6 »
410°	»	410°	»	8.6 »
411°	»	410°	»	12.0 »
411°	»	411°	»	5.8 »

Bei allen Versuchen wurden Luftdruck und relative Feuchtigkeit der Luft gemessen. Der Barometerstand, korrigiert auf 0°, schwankte zwischen 737.5 und 754.5 mm; die relative Feuchtigkeit pendelte um 50% herum. Ein Einfluß dieser beiden Faktoren konnte nicht festgestellt werden. Ebenso wenig war die Menge des eingeblasenen Staubes von Einfluß. In der Regel wurden bei allen diesen und den folgenden Versuchen ca. 80 mg Staub eingeblasen. Bei 700 mg Staub war der Kolben mit großer Gewalt zertrümmert, Kupfer- und Asbestdeckel hochgeschleudert worden.

Die Entzündungs- = Explosionstemperatur des Zuckerstaubes in Luft wurde sonach zu  $410 \pm 1^\circ$  ermittelt.

<sup>1)</sup> Die ultramikroskopische Untersuchung wurde liebenswürdiger Weise von den Hrn. H. G. Grimm und K. von Beckerath im Phys.-chem. Institut der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Es sei ihnen auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

b) Entzündungstemperatur in Sauerstoff; 97.8% O<sub>2</sub>.

Während des Anwärmens des Explosionskolbens auf die Versuchstemperatur wurden durch das Rohr c bei verschlossenem Rohr a und offenem Rohr d 10 l des über Wasser aufbewahrten Gases eingeleitet. Unmittelbar vor dem Versuch wurde bei d, während der letzte halbe Liter Gas durchströmte, die Analysenprobe des Gases entnommen. Durch geeignetes Öffnen von a und Schließen von d war kurz vorher dafür gesorgt worden, daß das konische Rohr a mit dem Gas gefüllt war. Ebenso war der Gummiball durch ein in der Gaszuleitung angebrachtes T-Stück mit dem Gas gefüllt worden. Die Gasanalysen wurden mit der Bunte-Bürette und auch mit der Kombination von Bunte-Bürette und Hempel-Pipette ausgeführt. Als Sperrflüssigkeit diente angesäuertes Wasser. Als Sauerstoff-Absorptionsmittel wurde in der Hempel-Pipette Phosphor verwendet. Bei allen Versuchsreihen mit Gasen oder Gasgemischen wurde genau so verfahren.

In der Übersicht werden hier wie weiter unten nur die am engsten beieinander liegenden Grenzwerte angeführt.

370°	keine Zündung	371°	Zündung nach 16.0 Sek.
370°	»	371°	» 15.2 »
370°	»	371°	» 3.8 »

Die Zündungen hatten stets das Merkmal äußerst heftiger Explosionen, die mit scharfem Peitschenknall erfolgten, auch wenn sie erst nach 16 Sek. eintraten. Auffallend ist die äußerst scharfe Explosionsgrenze wie auch die Tatsache, daß bei gleicher Temperatur die Explosion einmal schon nach 3.8 Sek., ein andermal erst nach 16 Sek. stattfand. Die Annahme, daß die für die nach 3.8 Sek. erfolgte Explosion angegebene Temperatur doch wohl höher war, verliert an Bedeutung durch die Tatsache, daß z. B. bei 381.3°, einer um 10° höheren Temperatur, die Explosion auch einmal erst nach 15 Sek. erfolgte. Die Unterschiede in den Zeiten dürften sich aus Zufälligkeiten in der Art des Einblasens des Staubes erklären.

Aus diesen beiden Versuchsreihen erhellt die Abhängigkeit der Entzündungstemperatur des Zuckerstaubes vom Sauerstoff-Gehalt des Gases. Der Zweck der folgenden Versuche war, für einige Temperaturen größer als 410°, den Gehalt an O<sub>2</sub> von O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen zu ermitteln, bei welchem die Entzündungsgrenze liegt. War bei den bisherigen Versuchen mit konstantem O<sub>2</sub>-Gehalt bei veränderlicher Temperatur gearbeitet worden, so wurde jetzt aus versuchstechnischen Gründen bei konstanter Temperatur und wechselndem O<sub>2</sub>-Gehalt gearbeitet.

- c)  $O_2$ -Gehalt bei  $420^\circ$ .  
 12.8%  $O_2$  Explosion  
 11.1%  $O_2$  »  
 10.6%  $O_2$  keine Explosion  
 10.2%  $O_2$  » »
- Entzündungs- = Explosionsgrenze: 10.8%  $O_2$ .

- d)  $O_2$ -Gehalt bei  $425^\circ$ .  
 10.0%  $O_2$  sehr schwache Explosion  
 9.7%  $O_2$  » » »  
 8.3%  $O_2$  Entflammung  
 8.0%  $O_2$  keine Entflammung  
 7.6%  $O_2$  » »

Grenze zwischen Entflammung und Explosion: 9%  $O_2$ ;  
 Entzündungs- = Entflammungsgrenze: 8.2%  $O_2$ .

Bemerkenswert ist das Auftreten einer Grenze zwischen Entflammung und Explosion.

- e)  $O_2$ -Gehalt bei  $430^\circ$ .  
 8.6%  $O_2$  Entflammung  
 8.4%  $O_2$  »  
 7.6%  $O_2$  keine Entflammung  
 7.4%  $O_2$  » »
- Entzündungs- = Entflammungsgrenze: 8.0%  $O_2$ .

- f)  $O_2$ -Gehalt bei  $440^\circ$ .  
 8.4%  $O_2$  Entflammung  
 7.7%  $O_2$  »  
 7.5%  $O_2$  keine Entflammung

Entzündungs- = Entflammungsgrenze: 7.6%  $O_2$ .

- g)  $O_2$ -Gehalt bei  $480^\circ$ .  
 6.7%  $O_2$  Entflammung  
 6.5%  $O_2$  »  
 6.5%  $O_2$  keine Entflammung  
 6.0%  $O_2$  » »

Entzündungs- = Entflammungsgrenze: 6.5%  $O_2$ .

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in der Fig. 4 graphisch dargestellt.

Die Kurve teilt die Fläche in zwei Teile, in den Bereich, in dem keine Entzündung eintritt, und in den Entzündungsbereich. Der Entzündungsbereich wiederum wird durch die strichpunktiertere Gerade parallel zur Temperatur-Koordinate in einen schmalen Entflammungsstreifen und einen ausgedehnten Explosionsbereich geteilt. Die Richtigkeit der Linienführung wurde durch drei Versuche nachgeprüft.

1. Temp.  $490^\circ$  bei 7.9%  $O_2$ : Entflammung
2. »  $490^\circ$  » 10.1%  $O_2$ : Explosion
3. »  $491^\circ$  » 9.4%  $O_2$ : »

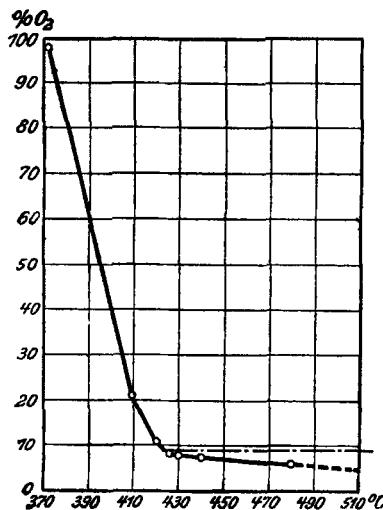


Fig. 4.

### Die Phasen der Staubexplosion.

Bei allen Versuchen zur Ermittlung der Entzündungstemperatur des Zuckerstaubes in Luft, bei denen gerade keine Entzündung eintrat, wurde folgende Beobachtung gemacht: Mit dem Einblasen des Zuckerstaubes (ca. 80 mg) fiel die Temperatur sehr rasch um 10—15° im Verlauf von 10—15 Sek., um dann im Verlauf von weiteren ca. 30 Sek. in der Regel über die Ausgangstemperatur hinaus zu steigen (bis zu 4°).

a Ver- such Nr.	b Tempe- ratur beim Einblasen	c beob- achtete Höchst- tempe- ratur	d Tempe- ratur- erhöhung c — b	e Tempe- ratur- verlust durch Strahlung	f wirkliche Tempe- ratur- erhöhung d + e	g inge- blasener Zucker mg
1	393	392.35	-0.65	6.80	6.15	—
2	398	398.34	0.34	7.65	7.99	83
3	403.5	404.86	1.36	4.40	5.76	78
4	405	409.11	4.11	5.87	9.98	80
5	405	406.36	1.36	4.68	6.04	83
6	406.5	409.99	3.49	4.80	8.29	85
7	408	408.00	0.00	4.80	4.80	69
8	409	409.85	0.85	4.80	5.65	81
9	409	409.17	0.17	4.68	4.85	80

Ein bestimmter funktioneller Zusammenhang dieser Zahlen konnte nicht ermittelt werden; sie gewähren aber doch einen qualitativen Einblick in den Verlauf der Explosion. Zunächst wird der Zucker »vergast«, vergast im Sinne der Vergasung der Steinkohle bei der trocknen Destillation. Die Wärme zur Vergasung wird, da keine neue Wärme zugeführt, im Gegenteil: ja nur ausgestrahlt wird, dem heißen System des Thermostaten entnommen und zwar in erster Linie dem Inneren des Explosionskolbens. Die beobachtete Temperaturerhöhung röhrt im wesentlichen von der Wärme her, die durch das System »Zuckergas«-Luft bei der Versuchstemperatur als Folge einer chemischen Reaktion gebildet wurde. Der Luft-Stickstoff scheidet aus, bleibt also nur noch die Reaktion zwischen Sauerstoff und »Zuckergas«. Die Wärmetonung ist somit die Folge einer Oxydation.

Der Vorgang der Entzündung verläuft demnach in zwei Phasen:

1. Phase: »Vergasung« des Zuckers;
2. Phase: Oxydation des »Zuckergases«.

Sind Sauerstoff-Gehalt und Temperatur hinreichend groß, so verursacht die Oxydationswärme die Zündung. Ob die Zündung eine Entflammung oder eine Explosion zur Folge hat, hängt wiederum ab von der Größe des Sauerstoff-Gehaltes und der Temperatur.

Folgende grobe Überschlagsrechnung möge einen rohen Begriff von der Wärmetonung bei der Oxydation des »Zuckergases« geben, wenn letztere nicht zur Zündung führt.

Zugrunde gelegt sind folgende annähernden Mittelwerte der letzten Tabelle: Versuchstemperatur  $400^{\circ}$ ; Temperaturverminderung durch das Vergasen von 80 mg Zucker  $12.4^{\circ}$ ; wirkliche Temperaturerhöhung  $6.6^{\circ}$ ; Temperaturerhöhung durch die Oxydation somit  $19^{\circ}$ . Gewicht des Aluminiumsäckchens 2.2 g, spez. Wärme des Aluminiums bei  $400^{\circ}$  0.246; Gewicht der 600 ccm Luft bei  $400^{\circ}$ : 0.3 g, spez. Wärme der Luft bei  $400^{\circ}$ : 0.237; mittlere spez. Wärme der 2.5 g Aluminium + Luft bei  $400^{\circ}$ : 0.245. Unter der Annahme, daß keine Wärme aus dem Explosionskolben verloren gehe und daß aus 80 mg Zucker 80 mg »Zuckergas« entstehen (der »Koks-Rückstand« fällt nicht ins Gewicht), erhält man für die »Vergasungswärme« des Zuckers 95 cal/g und für die Wärmetonung der Oxydation des »Zuckergases« 145 cal/g.

Nachdem durch die bisherigen Versuche erstmals erkannt worden war, daß die thermischen Zuckerstaub-Explosionen in zweiter Phase Gas-Oxydationen, Gas-Explosionen sind, konnte an die weitere Untersuchung auf Grund unserer Kenntnisse über explosive Gasgemische herangegangen werden. Es wurden noch Untersuchungen über explosionsmildernde bzw. -auslöschende und explosionsverschärfende Bedingungen angestellt. Durch die Unter-

suchungen von Bunsen<sup>1)</sup>, Bunte und seinen Schülern (Roszkowsky<sup>2)</sup>, Eitner<sup>3)</sup>) und W. P. Jorissen und N. H. Siewertsz von Reesema<sup>4)</sup>) ist die die Explosionsgrenzen einengende Wirkung relativ inerter Gase (relativ inert im Gegensatz zu den absolut chemisch inerten Edelgasen), besonders der Kohlensäure experimentell festgelegt und für  $\text{CO}_2$  aus der besseren Wärmeleitfähigkeit, verglichen mit Luft, erklärt.

Nach Jorissen und Siewertsz ist die Wärmeleitfähigkeitskonstante ( $k$ ) für Luft  $0.555 \cdot 10^{-4}$ , für  $\text{CO}_2$   $0.322 \cdot 10^{-4}$ . Für gleiche Volumina ist bei  $0^\circ \text{ K}$  (Luft):  $k(\text{CO}_2) = 633:718 = 0.88$ . Bei höherer Temperatur wird aber  $\text{CO}_2$  noch ein besserer Wärmeleiter als Luft. Es wird  $k = k_0 (1 + \gamma t)$ , wobei  $\gamma(\text{CO}_2) = 0.0040$  und  $\gamma(\text{Luft}) = 0.0019$ . Für  $480^\circ$  ist das Verhältnis  $k(\text{Luft}):k(\text{CO}_2) = 606:940 = 0.645$ .

Die stärker auslöschende Wirkung der relativ inerten Kohlensäure wurde durch die eigenen Versuche auch für die Staub-Explosionen bestätigt. Es wurden nicht reine  $\text{O}_2\text{-CO}_2$ -Mischungen, sondern Luft- $\text{CO}_2$ -Mischungen verwendet. Als Versuchstemperatur wurde  $480^\circ$  gewählt.

10.2%	$\text{O}_2$	Entflammung
9.3%	$\text{O}_2$	»
8.7%	$\text{O}_2$	keine Entflammung
7.8%	$\text{O}_2$	»

Entzündungs- = Entflammungsgrenze: 9%  $\text{O}_2$ .

Während bei  $480^\circ$  für  $\text{O}_2\text{-N}_2$ -Mischungen die Entzündungsgrenze bei 6.5%  $\text{O}_2$  liegt, liegt sie bei Luft- $\text{CO}_2$ -Mischungen bei 9.0%  $\text{O}_2$ ; oder, anders ausgedrückt: befinden sich 9%  $\text{O}_2$  nur in Gesellschaft von 91%  $\text{N}_2$ , so entzündet sich in die Mischung geblasener Zuckerstaub schon bei ca.  $423^\circ$ , sind aber die 9%  $\text{O}_2$  vergesellschaftet mit 34%  $\text{N}_2$  und 57%  $\text{CO}_2$ , so entzündet sich in die Mischung geblasener Zuckerstaub erst bei  $480^\circ$ .

Da in der Praxis durch stille elektrische Entladungen (Riemen-Elektrizität) die Luft auch größere Spuren von Ozon aufweisen kann, wurde der die Entzündungsbedingungen verschärfende Einfluß des  $\text{O}_3$  untersucht. Aus Faßbenders Dissertation<sup>5)</sup> wissen wir, daß  $\text{O}_3$ , entstanden durch Einwirkung eines Wechselfeldes, auf die Explosion des Kohlenoxyd-Knallgases beschleu-

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 336.

<sup>2)</sup> Roszkowsky, Journ. f. Gasbeleuchtung 33, 491.

<sup>3)</sup> Eitner, Untersuchungen über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe. (Habilitationsschrift, 1902.)

<sup>4)</sup> W. P. Jorissen und N. H. Siewertsz v. Reesema, Ph. Ch. 73, 163—170.

<sup>5)</sup> Faßbender, Ph. Ch. 62, 743—759.

nigend wirkt. Für Zuckerstaub konnte ebenfalls eine Herabsetzung der Explosionstemperatur durch  $O_3$  festgestellt werden.

Es wurden Versuche mit ozonisiertem  $O_2$  und mit ozonisierter Luft angestellt. Die Ozonisierung der Gase wurde in 5 hintereinander geschalteten Siemens-Ozonatoren bei einer Stundengeschwindigkeit von 10 l vorgenommen. Zur  $O_3$ -Bestimmung wurde das ozonisierte Gas in einem birnenförmigen Gefäß von bekanntem Volumen (474 ccm 20%/4°) aufgefangen, 2-n. KJ-Lösung von unten in die Birne hineingedrückt und schließlich nach Verschwinden der  $J_2 O_6$ -Dämpfe das Jod mit 0.1-n. Thiosulfat-Lösung titriert. Die ozonisierte Luft enthielt 45 mg  $O_3/l$ , der ozonisierte Sauerstoff 90 mg  $O_3/l$  vor Eintritt in den Explosionskolben.

Da bekanntlich  $O_3$  bei höherer Temperatur rasch zerfällt, mußte das aus den auf Versuchstemperatur erhitzen Explosionskolben austretende ozonisierte Gas untersucht werden. Das Explosionsgefäß wurde erst auf Versuchstemperatur erhitzt, dann wurde die Birne auf das Auspuffrohr aufgesetzt und schließlich das ozonisierte Gas (ca. 10 l) durch den Explosionskolben geleitet. Unmittelbar vor dem Versuch wurde die Birne abgenommen. Die Temperatur des aus der Birne austretenden Gases wurde zum Zwecke der Volumen-Korrektur gemessen. Der Ozon-Gehalt der ozonisierten Luft wie des ozonisierten  $O_2$  schwankte zwischen 0.3 und 1.3 mg  $O_3/l$ , entsprechend 0.15 und 0.6 Vol.-%  $O_3$ . Ein Einfluß des mehr oder weniger hohen Ozon-Gehaltes innerhalb dieser Grenzen machte sich nicht geltend.

In ozonisierter Luft erniedrigte sich die Explosionstemperatur des Zuckerstaubes um 3° auf 407°.

406.6°	keine	Explosion
407.2°	Explosion	nach 11.6 Sek.
408°	»	4.8 Sek.

Kontrollversuch mit gewöhnlicher Luft bei 408.5° gab keine Entzündung.

In ozonisiertem  $O_2$  erniedrigte sich die Explosionstemperatur um 4° auf 367°.

365°	keine	Explosion
366°	»	»
367°	Explosion	nach 3 Sek.
367.2°	»	2 Sek.

Da sich kein Einfluß der Höhe des Ozon-Gehaltes gezeigt hat und verhältnismäßig geringe Mengen  $O_3$  die immerhin beträchtliche Erniedrigung der Explosionstemperatur hervorgerufen haben, kann man zur Annahme geneigt sein, daß Spuren  $O_3$  durch ihre energische Oxydationswirkung auf das Gas etwa Explosionszentren im Gas bilden, von denen aus sich dann die Explosion schnellstens über die ganze Masse ausbreitet. Es genügt, daß einige Moleküle  $O_3$  mit einigen der am leichtesten oxydierbaren Moleküle des Gases zur Reaktion kommen, um die Wärme zu entwickeln, die hinreichend ist, um das benachbarte ozonfreie Gas-Luft-Gemisch zu entzünden. So wirkt  $O_3$  schon in geringster Menge als Beschleuniger.

Im Anschluß hieran sei noch das Ergebnis der negativen Versuche mitgeteilt, die bezweckten, ein etwaiges Autoxydationsvermögen des Zuckerstaubes festzustellen. Der Zuckerstaub wurde nach Dennstedts Methode zur Prüfung der Steinkohle auf Selbstentzündlichkeit<sup>1)</sup> untersucht. Sowohl mit gewöhnlichem wie auch mit ozonisiertem Sauerstoff konnte keine Temperatursteigerung, auch keine Veränderung des Zuckerstaubes festgestellt werden, obgleich bis nahe an den Schmelzpunkt des Zuckers, 160°, herauegangen wurde. Der Zucker zeigte nach der Behandlung mit dem ozonisierten Sauerstoff nur eine geringfügige Zunahme des Reduktionsvermögens, bestimmt nach Beyersdorfer<sup>2)</sup> mittels Ostscher Lösung. Das Reduktionsvermögen, ausgedrückt in % Invertzucker, betrug vor der Behandlung 0.02%, nach der Behandlung 0.04%. Diese Zunahme erklärt sich allein aus der starken andauernden Erwärmung, die der Zucker erfahren hat.

Es bleibt jetzt noch die Frage der unteren und oberen Explosionsgrenze zu erörtern. Da die Zuckerstaub-Explosion in II. Phase eine Gas-Explosion ist, gibt es sicher eine untere und eine obere Explosionsgrenze. Diese Grenzen exakt experimentell zu ermitteln, scheitert an der Unmöglichkeit, eine homogene Staubwolke herzustellen; verhalten sich doch die spez. Gew. von Luft und Zucker annähernd wie 1:1300. Nimmt man an — sicher ist es bei weitem nicht soviel —, daß 1 Mol Zucker 468.9 l »Zuckergas« liefert<sup>3)</sup>, und daß dieses »Zuckergas« die niedrigste bisher für ein Gas (Pantan, Benzin) ermittelte untere Explosionsgrenze von 2.4 Vol.-Proz. habe (Eitner<sup>4)</sup>), so kommt man zu einer unteren Explosionsgrenze für Zuckerstaub von 17.5 g/m<sup>3</sup>. Faßt man die Teilchen als Würfel von der Kantenlänge 10<sup>-6</sup> cm auf, so würde der gegenseitige lichte Abstand der Teilchen rd. 440.10<sup>-7</sup> cm betragen (Wellenlänge des blauen Lichts). Würde ein Staubteilchen, wie angenommen, vergasen und das Gas die Temperatur von 410° annehmen, d. h. den 2.5-fachen Raum seines Normalvolumens erfüllen, so wäre sein Volumen rd. 5.5.10<sup>-15</sup> cm<sup>3</sup>. Unter der einfachen Annahme der Würfelform auch für die Gasmasse käme man zu einer Kantenlänge von 1.765.10<sup>-5</sup> cm für diesen Würfel und, da 2.22.10<sup>6</sup> solcher Würfel längs einer Kante liegen würden, zu einem gegenseitigen lichten Abstand der Gas-

<sup>1)</sup> Dennstedt und Habler, Z. Ang. 1908, 1060; Dennstedt und Binz, Z. Ang. 1908, 1825; Dennstedt und Schaper, Z. Ang. 1912, 2625.

<sup>2)</sup> Beyersdorfer, Z. Ver. Dtsch. Zuck.-Ind. 69, 403.

<sup>3)</sup> Würde 1 Mol Zucker bei der »Vergasung« 11 CO, 1 CH<sub>4</sub> und 9 H<sub>2</sub> liefern, so wäre das Volumen 468.9 l unter Normalbedingungen. Es wurde absichtlich die Entstehung der leichtesten Gase angenommen, um für die Praxis eine durchaus zuverlässige Sicherheitsgrenze zu errechnen.

<sup>4)</sup> Eitner, Untersuchungen über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe. (Habilitationsschrift, 1902.)

würfel von  $275 \cdot 10^{-7}$  cm. Es müßte also die Flamme, die bei der Entzündung eines Gaswürfels von  $176.5 \cdot 10^{-7}$  cm Kantenlänge entsteht, die Strecke von  $275 \cdot 10^{-7}$  cm überspringen, um das nächste Gaswürfelchen zu erreichen, oder die Strecke von  $352 \cdot 10^{-7}$  cm, um auf das benachbarte feste Staubteilchen zu treffen. Man sieht, die Wahrscheinlichkeit des Fortschreitens der Zündung ist unter diesen extremsten Grenzbedingungen sogar verschwindend klein.

Die obere Explosionsgrenze annähernd experimentell zu ermitteln wurde versucht, da es möglich schien, soviel Zuckerstaub auf einmal zu »vergasen«, daß das Verhältnis Sauerstoff zu »Zuckergas« hinreichend klein würde. Bei dem bisher gebrauchten Explosionskolben von ca.  $600 \text{ cm}^3$  Rauminhalt war es unmöglich, die einzublasende Zuckermenge entsprechend zu vergrößern, d. h. bei konstantem Volumen mit veränderlichem Zuckergewicht zu arbeiten, da ja bereits beim Einblasen von 0.7 g Zuckerstaub der Kolben zertrümmert wurde. Es wurde daher umgekehrt verfahren: Es wurde annähernd die gleiche Staubmenge beibehalten und das Volumen verändert, verkleinert. Als Versuchstemperatur wurde  $420^\circ$  gewählt. Bei dieser Temperatur lag die obere Explosionsgrenze bei  $230 \text{ mg}/41 \text{ cm}^3$ . Da der Sauerstoff-Gehalt des Raumes für die Explosion entscheidend ist, in der Praxis aber die thermischen Explosionen nicht durch gleichmäßige Erwärmung des ganzen Raumes sondern durch Initialzündung erfolgen, wird der weiteren Rechnung das Volumen  $41 \text{ cm}^3$  bei  $420^\circ$  reduziert auf  $20^\circ$ , das sind rd.  $17 \text{ cm}^3$ , zugrunde gelegt. Man erhält so als obere Explosionsgrenze die Staubkonzentration  $13.5 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Berechnet man wie oben den gegenseitigen Abstand der einzelnen Zuckerteilchen, so findet man dafür  $39 \cdot 10^{-7}$  cm, das ist noch etwas kleiner als die kürzeste im Ultravioletten bekannte Wellenlänge. Die gegenseitigen Abstände der Staubteilchen im Raum verringern sich also von der unteren (hypothetischen) zur oberen (praktisch unmöglichen) Explosionsgrenze auf 1/11.

## II. Elektrische Untersuchungen.

Daß Staub-Explosionen elektrische Ursachen haben können, an denen der Staub selbst primär beteiligt ist, wurde m. W. bisher nicht festgestellt. An eine elektrische Ursache wollte auch niemand glauben. Allen schien sie unwahrscheinlich. v. Lippmann<sup>1)</sup> schreibt im Anschluß an ein Referat über Zuckerstaub-

<sup>1)</sup> v. Lippmann, Ch. Z. Chem.-techn. Übers. 42, 126.

Explosionen: »Daß elektrische Spannungen in Frage kommen, ist durchaus unwahrscheinlich. Nur A. Siegert, Hildesheim, spricht in der 123. Vorstandssitzung der Zucker-Berufsgenossenschaft am 16. April 1920<sup>1)</sup> die Ansicht aus, daß elektrische Spannungen die Ursache sein müßten. Anläßlich der Aussprache über die Ursachen von Aluminiumstaub-Explosionen wurden von M. M. Richter<sup>2)</sup> als einzige mögliche Ursache elektrostatische Ladungen angenommen, während R. J. Zink<sup>3)</sup> die Ansicht vertritt — unter Verwertung einer von Heraeus geäußersten Möglichkeit —, daß durch elektrische Erregung des Staubes Ozon auftritt, das mit Al das unbeständige, nur intermediär denkbare Superoxyd  $Al_2O_5$  bildet, welches dann durch seinen Zerfall die Explosion auslöst. Durch umfangreiche Untersuchungen von W. A. Douglas Rudge<sup>4)</sup> über die Elektrizitätserregung beim Aufsteigen einer Staubwolke — 186 Staubarten aller Körperklassen, unter denen sich merkwürdigerweise nicht der Rohrzucker befindet, wurden untersucht — haben wir Kenntnis davon erhalten, daß alle Staubarten beim Durchgang durch die Luft sich und die Luft elektrisch aufladen. Rudge faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen wie folgt zusammen:

1. »Nearly all kinds of finely divided material when blown into a cloud of dust by a current of air, give rise to electrical charges upon the dust and upon the air.
2. The nature of the charge resident upon the dust particles depends upon the chemical characteristics of the material.
3. In general, the charge obtained upon the dust is opposite to that associated with the »ion« of the same substance when in solution, i. e. strongly acidic bodies give negatively charged dusts, and strongly acidic bodies give positively charged dusts.
4. In the case of salts the charge apparently depends on the relative strengths of the acidic and basic ions.
5. Similarly constituted bodies give similar charges.«

Schon vor Rudge hatten sich A. Coehn<sup>5)</sup> und A. Coehn und M. Raydt<sup>6)</sup> mit der Elektrizitätserregung auf Dielektrika befaßt. A. Coehn gelangt nach seinem empirischen zu dem quantitativen Gesetz: »Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den

<sup>1)</sup> Damals hatten wir durch Wirbeln von Zuckerstaub schon Spannungen bis zu 25 000 Volt erzeugt.

<sup>2)</sup> M. M. Richter, Ch. Z. 31, 1255—1256; 32, 136.

<sup>3)</sup> R. J. Zink, Ch. Z. 35, 1370—1372.

<sup>4)</sup> W. A. Douglas Rudge, Phil. Mag. [6] 25, I 481—494.

<sup>5)</sup> A. Coehn, Wied. Annal. Phys. Chem. [N. F.] 64, 214.

<sup>6)</sup> A. Coehn und M. Raydt, Ann. Phys. 30, 804.

Stoff mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe».

Nach diesem Gesetz muß sich Zucker bei Berührung mit Luft positiv laden. Die Dielektrizitätskonstante der Luft ist bei  $19^{\circ}$   $\epsilon = 1.000576$ , die des Zuckers (Mittel aus  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ )  $\epsilon = 3.32$ . Daß die von Zuckerkristallen abgeschabten, abgeschlagenen oder abgefeilten Teilchen elektrisch sind, hat schon Volta<sup>1)</sup> durch Prüfung mittels des Elektroskops festgestellt. Daß leicht entzündliche Dielektrika durch die auf ihnen durch Guerickismus hervorgerufene statische Elektrizität sich entzünden können, ist für Äther, Benzin, Benzol allgemein bekannt. (Versuch von Dolezalek-Holde<sup>2</sup>)). Durch die Untersuchungen W. Nusselts<sup>3</sup>) ist soeben bekannt geworden, daß die Selbstentzündung von aus Stahlflaschen ausströmendem Wasserstoff auf elektrische Ausgleichsvorgänge zwischen dem  $H_2$  und mitausströmenden anorganischen Staub zurückzuführen ist.

Seit Volta's Versuchen vor 125 Jahren dürfte sich niemand mit elektrostatischen Experimentaluntersuchungen über Rohrzucker befaßt haben. Da es für uns nach Kenntnis des Zuckers und elektrophysikalisch verwandter Stoffe, sowie nach Kenntnis der Tatsache, daß die Mehrzahl der Zucker- (auch anderer) Staub-Explosionen sich unmittelbar nach Betriebsbeginn oder Betriebspausen ereignet haben, naheliegend war, daß die Ursachen der Zuckerstaub-Explosionen neben thermischen auch elektrische sein könnten, wurden vor über 2 Jahren die ersten elektrischen Versuche angestellt und zwar in Anlehnung an den Versuch von Dolezalek-Holde.

Die tubulierte Glasflasche 1 (Fig. 2), mit etwas gemahlenem Zucker gefüllt, war durch das Glasrohr 2 mit der Saugflasche 3 verbunden. In die Saugflasche 3 tauchte die zylindrische Elektrode 4 so, daß möglichst viel aus 2 kommender Staub auf sie fliegen mußte. Die Elektrode war unmittelbar mit dem Strohhalm-Elektroskop 5 leitend verbunden. Der Zucker wurde durch Einblasen von getrockneter Preßluft (ca. 2 at) bei a aufgewirbelt und durch 2 auf 4 geblasen. Beim Nähern des Handrückens an das Glasrohr spürte man den elektrischen Wind. Der Strohhalm schlug oft bis auf fast  $90^{\circ}$  aus. Beim Nähern eines geriebenen Glasstabes sank der Strohhalm zurück. Auch wenn das von der Elektrode her aufgeladene Elektroskop dem Glasrohr 2 genähert wurde, sank der Strohhalm zurück. Der Zucker

<sup>1)</sup> Volta, Opere I, 2, 259.

<sup>2)</sup> D. Holde, Untersuchungen der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., S. 173.

<sup>3)</sup> W. Nusselt, Z. d. Ver. dtsch. Ingenieure 66, 203 (Nr. 9 v. 4. März 1922).

war im Einklang mit dem Coehnschen Gesetz durch Reibung an Glas negativ, das Glas selbst positiv elektrisch geworden. [ $\epsilon$  (Zucker) = 3.32;  $\epsilon$  (Glas) = 6—10.] Wurde 1 durch ein auf Paraffinplatten isoliert aufgestelltes kupfernes Gefäß gesetzt und 2 durch ein Kupferrohr, so zeigten alle Kupferenteile negative Elektrizität. Das Kupfergefäß konnte durch Wirbeln seines Zuckerinhaltes so stark elektrisch aufgeladen werden, daß man Funken wie aus einer Leydener Flasche bis zu 1 cm Länge herausziehen konnte. Dies entspricht einer Spannung von etwa 25 000 Volt nach W. Thomson.

Um das Vorzeichen der Elektrizität zu ermitteln, mit der sich Zucker beim Durchgang durch Luft belädt, wurde wie folgt verfahren:

Die Ladesonde eines Aluminiumblatt-Elektrometers nach Elster und Geitel wurde durch einen Kupferdraht mit einem Zylinder aus engmaschigem Kupferdrahtnetz von 19 cm Länge und 7 cm Durchmesser verbunden. Der Zylinder war isoliert auf Glasstäbe aufgelegt. Das Elektrometer wurde mit Hartgummi durch Influenz (+) aufgeladen. Wurde Zuckerstaub aus der bisher benutzten Capillare aus 5—10 cm Entfernung in den Zylinder hineingeblasen, so vergrößerte sich der Ausschlag. War das Elektrometer mittels Glas (—) aufgeladen worden, so sanken die Blättchen zusammen. Wurde das ungeladene Elektrometer durch Einblasen von Zuckerstaub in den Zylinder aufgeladen und dann in den Zylinder Aluminiumstaub eingeblasen, von dem nach Rudge<sup>1)</sup> bekannt ist, daß er sich beim Durchgang durch Luft (—) auflädt, so sanken die Aluminiumblättchen zusammen. Wurde umgekehrt vorgegangen, so war die Wirkung die gleiche.

Somit ist bewiesen, daß Zuckerstaub beim Durchgang durch Luft (+), die Luft selbst (—) elektrisch wird. Die Aufladung des Zuckerstaubes ist eine recht beträchtliche. 10 mg Zuckerstaub, aus etwa 5 cm Entfernung in den Drahtnetzzylinder geblasen — man bedenke dessen große Kapazität! —, luden das Elektrometer mit über 200 Volt auf. Erwähnt sei hier noch, daß u. a. der Versuch von Volta nachgemacht wurde. Ein Stück Zuckerbrod wurde in die Drehbank eingespannt und mit einem Stahl abgedreht. Einige Staubteilchen, die auf dem Knopf des Elektrometers aufgefangen wurden, luden dasselbe mit 128 Volt.

Der eben genannte Versuch war angestellt worden anlässlich von Untersuchungen über die Triboluminescenz des Zuckers. Es zeigte sich, daß durch das Triboluminescenzlicht weder auf einem Bariumplatincyanür-, noch auf einem Zinkblende-Schirm irgend ein Effekt hervorgerufen wird. Da in der Praxis beim Zerkleinern großer harter Zuckerstücke Triboluminescenz-Erscheinungen von beträchtlicher Ausdehnung beobachtet werden können und da es naheliegt, die Triboluminescenz mit den Staub-Explosionen in Verbindung zu bringen, sei hier auf diese Leuchterscheinung näher eingegangen.

<sup>1)</sup> W. A. Douglas Rudge, Phil. Mag. [6] 25, I 481—494.

Eine gedrängte Zusammenstellung der älteren Ansichten über Luminescenz-Erscheinungen findet man bei E. O. v. Lippmann<sup>1)</sup>, während die neueren Anschauungen mit erschöpfender Quellenangabe von Bandrowsky<sup>2)</sup>, M. Trautz<sup>3)</sup> und Harry B. Weiser<sup>4)</sup> behandelt werden. Die Triboluminescenz wird von den Älteren betrachtet als die Begleiterscheinung der Umwandlung einer krystallisierten Form in eine isomere oder amorphe andere. Nach Trautz<sup>3)</sup> wird die Triboluminescenz wie auch die Krystallo-Luminescenz hervorgerufen durch Entladung von Potentialdifferenzen innerhalb des Krystalles. Weiser<sup>4)</sup> ist der Ansicht: »That the phenomenon (der Krystallo-Luminescenz) is a purely chemical one, the luminescence resulting from the rapid union of the ions with the formation of the non-dissociated salt«, und daß »Triboluminescence like crystallo-luminescence is caused by chemical action«. Kreosolcarbonat aus Benzol und Rohrzucker wurden von Weiser nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Bei beiden kommen Ionenreaktionen nicht in Frage. Chemische Veränderungen konnten bei Zucker, der die Erscheinung der Triboluminescenz gezeigt hatte, nicht festgestellt werden. Tatsache ist, daß Zucker beim Zertrümmern der Krystalle Licht aussendet, und zwar — was auch bei anderen Lumineszenzen beobachtet werden kann (siehe die Lichtbilder Weisers) — überwiegend monochromatisches Licht. M. E. kann man sich die Erscheinung der Triboluminescenz beim Zucker auf Grund unserer heutigen Anschauung vom Bau der Atome anschaulich so erklären:

Durch die mechanische Arbeit der Zertrümmerung des Krystals werden letzten Endes Elektronen aus ihrer Quantenbahn auf eine höherquantige gebracht. Unter Abgabe der beim Hinausstoßen gewonnenen Energie springen sie sofort wieder auf ihre Grundbahn zurück. Die beim Zurückspringen freiwerdende Energie äußerst sich in Licht, in der Erscheinung der Triboluminescenz.

Diese Anschauung kommt der von Trautz am nächsten; denn durch das Auslösen von Spannungen in irgend einer Form innerhalb des Krystals können ebensogut Veränderungen der Elektronenbahnen im Molekül durch Hinausschleudern von Elektronen auf eine höhere Quantenbahn hervorgerufen werden. Die Zer-

<sup>1)</sup> v. Lippmann, D. Chemie d. Zuckerarten, 3. Aufl., S. 1063.

<sup>2)</sup> Bandrowsky, Ph. Ch. 15, 223; 17, 256.

<sup>3)</sup> M. Trautz, Ph. Ch. 53, 1.

<sup>4)</sup> H. B. Weiser, Journ. Phys. Chemistry 22, 439—449, 480—509, 576—595.

trümmerung von Molekülen beim Vorgang der Triboluminescenz erscheint ausgeschlossen. Aus der entwickelten Anschauung erklärt sich auch, daß der tribolumineszierende Stoff nach dem Leuchten die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt wie vordem. Es ist hiernach das Leuchten eine Erscheinung, die nur eine fast verschwindend kurze Zeit eine geringfügige Veränderung im Molekül hervorruft, so daß keine Wahrscheinlichkeit besteht, daß durch sie bezw. durch die sie veranlassenden Kräfte eine explosionsartige Sprengung einer merklichen Zahl von Molekülen hervorgerufen wird.

Die Triboluminescenz scheidet sonach als Ursache der Staub-Explosionen aus. Nicht aber die Erscheinungen des Guerickismus. Betrachten wir den Versuch Nusselts<sup>1)</sup>: Nusselt verwendet ein brennbares Gas (Wasserstoff) und einen unbrennbares Staub (Eisenrost). Durch die Reibungselektrizität erfolgt Zündung. Beim Zuckerstaub sind die Verhältnisse umgekehrt gelagert. Wir haben ein nichtbrennbares Gas (Luft) und einen brennbaren Staub (Zucker). Beide zusammen erzeugen beim Wirbeln Elektrizität. Es bleibt zu zeigen, ob die elektrische Aufladung zur Glimmentladung, zur stillen elektrischen Entladung führen kann.

Der Mischtröpfchen der Fig. 3, aus einem Stück Gußeisen hergestellt, wurde mit Zuckerstaub gefüllt und durch 6 Schrauben mit 2 halbkreisförmigen Stahlplatten verschlossen. Die Deckelplatten waren durch Auseinanderschneiden einer kreisrunden, 1 cm starken Stahlplatte längs eines Durchmessers hergestellt worden. Die beiden Schnittflächen waren poliert, so daß beim Aneinanderlegen der Schnittflächen ein äußerst feiner Spalt entstand. Durch diesen Spalt wurde der Zuckerstaub durch Einleiten komprimierter Gase, die unter etwa 100 at Druck standen, hinausgetrieben. Der Tröpfchen T war durch die Verschraubung V am Einblasrohr R unmittelbar mit der Gasflasche G verbunden.

Zuerst wurde der Zuckerstaub mit Sauerstoff durch den Spalt geblasen. Dabei leuchtete der Schlitz in seiner ganzen Ausdehnung in weißblauem Licht. Wurde über dem Schlitz in etwa 5 mm Entfernung ein geerdeter Kupferdrahtbügel angebracht, so war das Leuchten des Schlitzes überstrahlt von dem intensiven Leuchten des Drahtbügels. Zwischen Schlitz und Drahtbügel sah man rötlichgelbliche Fünkchen überspringen. Bei einigen Versuchen wurden die Fünkchen vom Schlitz aus strahlenförmig hinausgeschleudert, so daß man sie oft in einer Strecke von über 5 cm leuchten sah wie etwa die letzten Strahlen der untergehen-

<sup>1)</sup> W. Nusselt, Z. d. Ver. dtsch. Ingenieure 66, 203 (Nr. 9 v. 4. März 1922).

den Sonne. Wurde über dem Schlitz ein Kupferblech, das um einen Kupferdraht zwecks Erdung umgebördelt war, von der Länge des Schlitzes und 4 cm Breite so angebracht, daß es mit der unteren Kante in etwa 4 mm Abstand parallel zum Schlitz ein wenig abseits von diesem verlief und gegen die Deckelebene um etwa  $70^{\circ}$  so geneigt war, daß der ausströmende Staub unter einem sehr spitzen Winkel gegen das Blech fliegen mußte, so zeigte sich folgendes: Das Leuchten des Schlitzes erschien schwächer; die obere, um den Draht gebördelte Kante leuchtete etwa von der Intensität des Bügels beim zweiten Versuch. Die ganze, vom Zuckerstaub getroffene Fläche leuchtete in schwachem weißlichblauem Glimmlicht auf. Man hatte den Eindruck eines Flächenblitzes kleinsten Maßstabes.

Da die Leuchterscheinungen alle mit Ausnahme des Aufleuchttens der Fläche des Kupferbleches es möglich erscheinen ließen, sie photographisch festzuhalten, wurde der Versuch gemacht. Und mit Erfolg. Die Aufnahmen wurden in der Dunkelkammer aus etwa 1 m Entfernung mit Rietschel-Doppelanastigmat auf Hauff-Ultrarapid-Platten gemacht. Von den zahlreichen Aufnahmen sei weiter unten nur eine (mit Kupferdrahtbügel) wiedergegeben.

Alle Leuchterscheinungen währten nur wenige Sekunden — entsprechend dem Zuckervorrat im Trog —; das Aufleuchten der Fläche des Kupferbleches war zu schwach, um festgehalten zu werden.

Da die Leuchterscheinungen in ihrer Farbe entfernt an das Triboluminescenzlicht erinnerten, man auch das Leuchten allenfalls durch Triboluminescenz, durch Zertrümmerung von Zuckerteilchen beim rasenden Durchgang durch den engen Spalt und beim Aufprallen auf Drahtbügel und Blech erklären könnte, wir aber von vornherein mehr geneigt waren, die Erscheinung als einen elektrischen Vorgang zwischen Zucker und Gas zu halten, wurden die Versuche mit Stickstoff wiederholt. Der Schlitz leuchtete jetzt — vom vorigen Licht deutlich verschieden — violett auf. Die Leuchterscheinung ist also nicht dem Zucker sondern dem Gas eigentümlich.

Wurden Sauerstoff und Stickstoff in das Wechselfeld eines Siemens-Ozonisators gebracht (50 Perioden bei 8000 Volt), so zeigten die Gase im Dunkeln die gleichfarbige Leuchterscheinung, wie wenn mit ihnen Zucker zu dem Spalt hinausgeblasen wurde.

Um die Identität der Leuchterscheinungen, wie sie auftreten einmal beim Hinausblasen des Zuckerstaubes durch den Spalt mit Sauerstoff und Stickstoff, das andere Mal beim Leuchten dieser

Gase im Wechselfeld des Siemens-Ozonisators, objektiv nachzuweisen, wurden die Leuchterscheinungen nach H. B. Weisers Methode<sup>1)</sup> spektral photographiert. H. B. Weiser hat mittels seiner Methode die so überaus schwachen Leuchterscheinungen der Chemi-, Krystallo- und Triboluminescenz spektrophotographisch festgehalten. Da u. W. außer H. B. Weiser noch niemand nach dem genannten Verfahren gearbeitet hat und da andererseits bei unseren Untersuchungen der Arbeitsweise ein anderes Feld erschlossen wurde, sei wegen der Schwerzugänglichkeit der Originalliteratur das von uns ein wenig abgeänderte Verfahren kurz beschrieben.

Das Prinzip ist folgendes: Man bringt unmittelbar vor der panchromatischen photographischen Platte (wir verwendeten Agfa-Platten) in schmalen Streifen nebeneinander eine Serie von Lichtfiltern an. Die Lichtfilter werden zweckmäßig so gewählt, daß z. B. Nr. 1 alle Lichtstrahlen von 2000–7000 Å, Nr. 2 von 4000–7000 Å, Nr. 3 von 5000–7000 Å und so fort bis zu Nr. 8 von 6500–7000 Å hindurchgehen läßt. Aus dem Grade der Helligkeit der einzelnen Streifen des Positivs kann man dann Schlüsse auf Wellenlänge und Farbe des photographierten Lichtes ziehen; außerdem bekommt man noch einen Einblick in die annähernd quantitative Verteilung der verschiedenen Lichtarten im ausgesandten Licht.

Als Camera hat sich folgende Einrichtung bewährt: Ein Brett (1 cm dick) wird auf einer Seite mit schwarzem Samt überzogen und bekommt auf dieser Seite zwei Führungsleisten für die Kassette. Rechtwinklig zu den Führungsleisten wird in der Mitte des Brettes ein Spalt angebracht, der auf der der Platte zugewandten Seite (Samtsseite!) 1 cm, auf der anderen Seite 2 cm breit ist. Die Länge des Spaltes richtet sich nach dem Format der Platte und der Anzahl und Breite der zu verwendenden Lichtfilter. Auf der Objektseite des Camera-Brettes wird ein mit Samt überzogener Schieber zum lichtdichten Verschließen des Spaltes angebracht. Die ganze Camera wird matt-schwarz gestrichen. Die Gelatine-Lichtfilter bringt man zweckmäßig zwischen zwei Celluloid-(Film)-Blättchen und befestigt sie durch vorsichtiges Betupfen am Rand mit sehr wenig einer Lösung von Mastix in Tetrachlorkohlenstoff. Den gleichen Klebstoff benutzt man zum Aufeinanderkleben der Celluloid-Blättchen. Das so vorbereitete Serien-Lichtfilter befestigt man auf dem Samt unmittelbar hinter dem Spalt. Dort, wo das Filter zu liegen kommt, wird, um es gut einbetten zu können, um den Spalt unter dem Samt in Größe des Filters eine Vertiefung von etwa  $1/2$  mm Tiefe angebracht. Zum Photographieren bringt man die Camera möglichst nahe an die schwache Lichtquelle heran. Die zu wählende Entfernung muß sich nach der Intensität der Lichtquelle richten.

Für unsere Aufnahmen wurde der Satz von 8 Stück »Spectroscopic Filters« der Wratten Light Filters der Eastman Kodak

---

<sup>1)</sup> H. B. Weiser, Journ. Phys. Chemistry 22, 439–449, 480–509, 576–595.

Company, Rochester, New York, verwendet<sup>1)</sup>). Die Lichtdurchlässigkeit der 8 Filter ist ohne weiteres der den Lichtbildern beigegebenen graphischen Darstellung zu entnehmen. Die schwarz gezeichneten Wellenlängen-Bereiche werden von den einzelnen Filterstreifen verschluckt, die schraffierten nur gedämpft, die weißen durchgelassen. Um einen Einblick in die Wirkungsweise der Filter und zugleich einen Maßstab zu geben, wurden (vergl. Fig. 5) außer den eigentlichen Versuchsaufnahmen (b, c, d) noch Aufnahmen von weißem Licht (a), von Helium (e) und Wasserstoff (f) — wie diese beiden in einer Geißlerschen Röhre leuchten — und von einer Natriumflamme (g) wiedergegeben (das obere, unbezeichnete Bild ist die oben erwähnte Aufnahme von Schlitz und Bügel des Mischtröges).

Aus den Vergleichsbildern e, f und g, welche Aufnahmen wohl definierter Sprektren sind, erkennt man, wie scharf die Bilder bei den charakteristischen Linien abschneiden. Bild b ist die Aufnahme des Lichtes, das beim Durchblasen von Zucker mit Stickstoff entsteht (Belichtungsdauer 9 Sek.). Bild c ist die Aufnahme des im Wechselfeld des Ozonisators leuchtenden Stickstoffs (Belichtungszeit 12 Sek.). Man erkennt sofort die Identität beider Lichtarten: Beide senden viel Ultraviolett und wenig Violett aus. Die Bild b entsprechende Aufnahme mit Sauerstoff konnte nicht wiedergegeben werden. Bei 15 Sek. Belichtungszeit zeigte die Platte nur eine ganz geringe Schwärzung hinter Streifen 1 und 2, die auf dem Positiv nicht zur Geltung kommt. Wie schwach das Leuchten des Sauerstoffs ist, erkennt man aus Bild d, das die Aufnahme des im Ozonisator-Wechselfeldes leuchtenden Sauerstoffs darstellt. Hier wurde 768 Sek. — 64-mal so lang wie bei c — belichtet. Aus den Bildern erhellt ganz deutlich, daß die Leuchterscheinung beim heftigen Wirbeln des Zuckerstaubes ein reines Leuchten des Gases ist, hervorgerufen durch elektrische Erregung.

Es steht also jetzt fest, daß durch Wirbeln von Zuckerstaub mit einem Gas so hohe elektrische Spannungen erzeugt werden können (stille elektrische Entladungen), daß deren Entladungen das Gas zum Leuchten bringen.

Es wurde nun versucht, durch derartige elektrische Entladungen auf ruhenden Zuckerstaub Explosionen zu erzeugen.

---

<sup>1)</sup> Die kostbaren Wratten-Lichtfilter wurden mir liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. Trautz, Heidelberg, überlassen. Hrn. Trautz habe ich auch die Anregung zu den Aufnahmen zu verdanken. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen; desgleichen auch Hrn. Dr. E. Kunz, der alle zur Abhandlung benötigten photographischen Arbeiten ausgeführt hat.

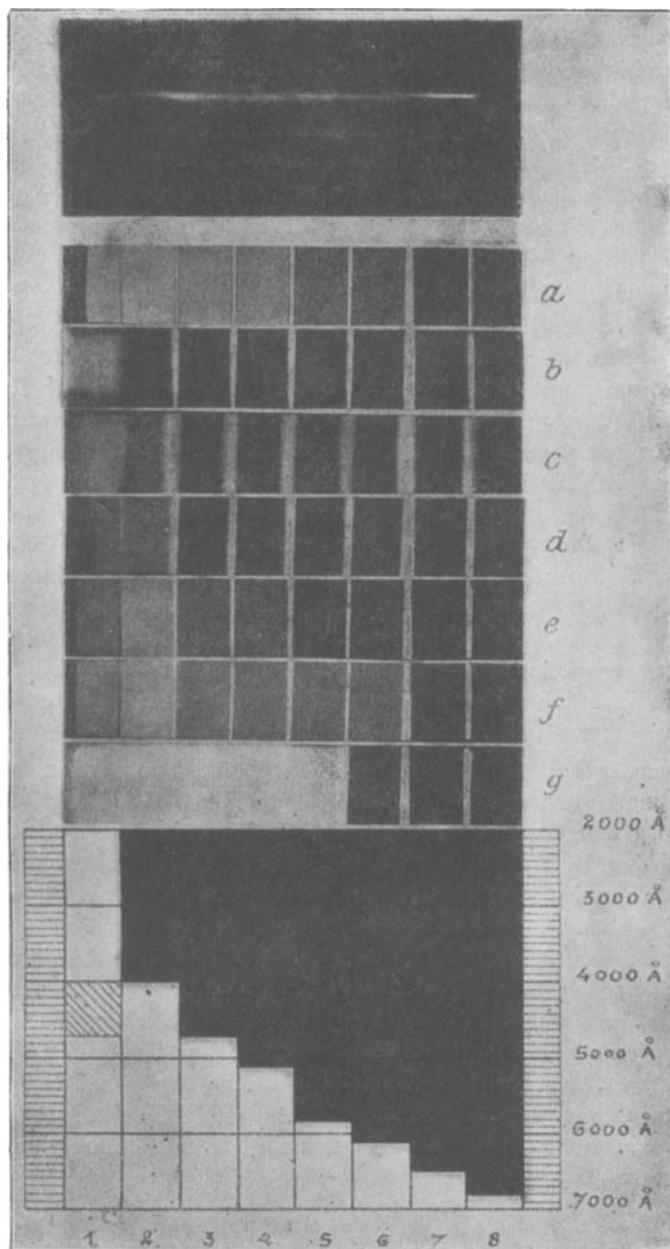


Fig. 5.

Es ist ja an sich gleichgültig, ob wirbelnder Zuckerstaub selbst die Elektrizität hervorruft oder ob man die stillen Entladungen anderweitig erzeugt. Aus den Versuchen von Hemptinne<sup>1)</sup> ist bekannt, daß durch elektrische Schwingungen großer Schnelligkeit gepulverter Zucker bis zu einem gewissen Grade, abhängig von der Spannung, zersetzt wird. Welche Eigenschaften der zersetzte Zucker hat (Farbe), gibt Hemptinne nicht an. — Von der Zersetzung bis zur Explosion der Zersetzungsgase ist nur noch ein Schritt.

Ein wenig Zucker wurde in das von einem langsamem Sauerstoff-Strom durchflossene Wechselfeld eines Siemens-Ozoniators gebracht. Nach einigen Minuten wurde der Hochspannungsstrom abgestellt. Da hörte ich ein Verpuffen in der Röhre und ein gelbes Flämmchen wurde von meinem Mitbeobachter Dr. Kercher gesehen. Die Siemens-Röhre war unten, wo das Gas in das Wechselfeld eintritt, intensiv gebräunt, im Knie des Zuführungsrohres war geschmolzener Zucker und aus der Röhre kam der typische Geruch verbrannten Zuckers. Es hat also in der Siemens-Röhre, die in Wasser von 30° eintauchte, eine Zuckerstaub-Explosion stattgefunden. Wurde statt Sauerstoff Luft genommen, so waren nach dem Versuch die gleichen Verbrennungserscheinungen wahrnehmbar; jedoch wurde keine Flamme gesehen und keine Verpuffung gehört. Die Versuche waren nicht beliebig oft reproduzierbar.

Erklärung der Explosionserscheinung: Die stillen Entladungen ozonisieren bekanntlich die Luft. Bei der Ozonisierung der Luft entsteht auch Stickstoffpentoxid<sup>2)</sup>. Die Menge des  $N_2O_5$  wurde quantitativ bestimmt. 10 l ozonisierter Luft (5 Ozonisatoren hintereinander geschaltet, Geschwindigkeit 10 l/Stde.) wurden einmal in 0.1-n. KOH, ein andermal in neutral reagierendes destilliertes Wasser geleitet. Die Flüssigkeiten befanden sich in zwei hintereinander geschalteten Volhard'schen Vorlagen. Es wurden durch Titration 25 mg und 27 mg  $N_2O_5$ , entstanden aus 10 l Luft, ermittelt. Vor der Titration waren Lauge und Wasser, letzteres unter Rückfluß, 20 Min. zur Zerstörung etwa gelösten Ozons gekocht worden. Durch qualitative Versuche war vorher einwandfrei festgestellt worden, daß es sich nur um die Bildung von  $N_2O_5$  handelt.

<sup>1)</sup> Hemptinne, Ph. Ch. 22, 372.

<sup>2)</sup> E. Warburg und G. Leithäuser, Sitz.-Ber. k. pr. Akad. Wiss. Berlin 1908, 148—153. — W. Manchot, B. 41, 471—472 [1908].

Diphenylamin-Reaktion: stark positiv;  
 Ferrosulfat-Schwefelsäure-Reaktion: stark positiv;  
 $\alpha$ -Naphthylamin- und Sulfanilsäure-Reaktion: negativ;  
 Tetramethyl-*p*-diamino-diphenylmethan-Reaktion: negativ.

$\text{N}_2\text{O}_5$  wurde in hochkonzentrierter wäßriger Lösung auch rein hergestellt. Über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  (schon häufig gebraucht!) getrocknete Luft, die noch Spuren Feuchtigkeit enthielt, wurde ozonisiert und durch ein kleines Kugelrörchen, das in einer Thermosflasche in Eis eingebettet war, geleitet. Aus 30 l Luft wurden so 108 mg einer farblosen, wäßrigen Lösung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  erhalten, die auch bei  $-15^\circ$  nicht erstarrte. Nach einigen Tagen bildeten sich im zugeschmolzenen Röhrchen braune Dämpfe und die Flüssigkeit nahm eine grünliche Farbe an. Die Darstellung von krystallisiertem  $\text{N}_2\text{O}_5$  aus über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Luft gelang nicht. Der absolut trockne Luftstrom dürfte etwa gebildetes  $\text{N}_2\text{O}_5$  sofort wieder als Dampf mit fortführen<sup>1)</sup>.

Vergegenwärtigt man sich nach diesen Ausführungen, daß durch die stillen elektrischen Entladungen zwischen Zuckerstaub und Luft  $\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  gebildet werden, daß diese so reaktionsfähigen Stoffe sich mit fast molekularem Zucker in inniger Mischung befinden unter der Einwirkung hochgespannter elektrischer Ströme, denkt man weiter an die Analogien: Cellulose — Zucker; Nitro-cellulose — Nitro-zucker, dann werden die rätselhaften Staubexplosionen begreiflich sein.

Wir möchten die Staubexplosionen mit elektrischer Ursache kurz bildlich als »**Staubgewitter**« kennzeichnen, als Gewitter, bei dem die den Blitz erzeugende Wolke durch diesen selbst entzündet wird.

Diese meteorologische Auffassung der Staubexplosionen als Ganzes (die einzelnen Phasen: Aufwirbeln des Staubes — Elektrisierung der Wolke — elektrische Entladung — Bildung von  $\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  — Reaktion dieser Stoffe mit dem feinsten Zucker — Explosion — wurden eben geschildert) gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn man, A. Schmauß<sup>1)</sup> folgend, die Grund-

<sup>1)</sup> Zur Herstellung von Verbindungen beim Arbeiten mit  $\text{O}_3$  ohne nennenswerten Überdruck eignet sich anstelle von Verschmelzungen oder Schläffen recht gut Paraffin. Man läßt Glas an Glas stoßen und knelet, beiderseits einige Zentimeter übergreifend, halbweich gemachtes Paraffin gleichsam als Ärmel oder Schlauch rings um die Verbindungsstellen. Die Zusammenziehung beim Abkühlen gewährleistet gute Abdichtung, besonders dann, wenn man den Paraffinschlauch mit einer Flamme vorsichtig glättet.

<sup>2)</sup> A. Schmauß, Meteorolog. Ztschr. 1920, Heft 1/2; Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. 1920, 1.

lehren der Kolloidchemie in den Kreis der Betrachtungen des Problems zieht. Danach fassen wir den Staub als ein Aerosol auf, als eine kolloidale Lösung des feinsten Stoffes in Luft. Die disperse Phase ist der Zucker, das Dispersionsmittel die Luft. Das disperse System hat alle Eigenschaften echter kolloidaler Lösungen. Es zeigt die Farben trüber Medien: Mit Zuckerstaub erfüllte Luft zeigt milchige Opalescenz, macht den Eindruck der »blauen Ferne«. Der Zuckerstaub (1300-mal so schwer als Luft!) schwebt in dieser mit Brownscher Bewegung und zeigt Tyn-dall-Effekt. Nimmt man dem Staub seine elektrische Ladung -- die wegen des hohen spez. Gew. beim Zucker sehr beträchtlich sein muß --, so schlägt er sich nieder, koaguliert, sobald der isoelektrische Punkt ganz oder nahezu erreicht ist (elektrische Staubniederschlagung!). Vor Witterungsumschlägen sind die Arbeitsräume bei weitem nicht so stark mit Staub erfüllt wie unter sonst gleichen Bedingungen bei gutem Wetter. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß vor Witterungsumschlägen die Luft ein höheres elektrisches Leitvermögen zeigt als bei gutem Wetter. Der isoelektrische Punkt wird früher erreicht. Die Bezeichnung »Staubgewitter« bekommt noch mehr Berechtigung, wenn man sich die Tatsache vergegenwärtigt, daß die »Pinienwolken« bei Vulkanausbrüchen als Aschenregen zu Boden fallen, nachdem die Entladung unter Gewittererscheinung zur Vereinigung der Teilchen geführt hat. Die Geschichte der vulkanischen Ausbrüche des Vesuvs gibt Beispiele hierfür<sup>1)</sup>.

Nachdem die Zuckerstaub-Explosionen auf Staubgewitter zurückgeführt waren, lag es nahe, zu untersuchen, ob nicht zurzeit der bekannten großen Explosionen in Zuckerfabriken ein bestimmter erdmagnetischer Charakter vorherrschend war. Vom Geophysikalischen Observatorium der Sternwarte München -- Hr. Prof. Dr. W. Lutz -- wurden mir entgegenkommender Weise die einzigen Exemplare der Veröffentlichungen der »Commission Internationale de Magnétisme Terrestre« vom Jahr 1906 ab zur Verfügung gestellt. Es wurden vorwiegend -- weil trotz des Krieges lückenlos -- die Beobachtungen des Observatoriums De Bilt (Niederlande;  $\lambda = 5^{\circ} 11' E$ ;  $\varphi = 52^{\circ} 6' N$ ) benutzt. Ein einheitlicher Charakter an den verschiedenen Explosionstagen konnte nicht festgestellt werden. Der erdmagnetische Charakter ist demnach ohne Einfluß auf die Explosion.

---

<sup>1)</sup> Zsigmondy, Kolloidchemie, II. Aufl., S. 34.

Zur Erklärung der Heftigkeit der Zuckerstaub-Explosionen läßt sich folgendes anführen: Feinverteilte Stoffe zeigen in hervorragendem Maße die Fähigkeit der Adsorption. Gibt man einem solchen Stoff wahlweise verschiedene Gase zur Adsorption, so wird er bevorzugt dasjenige adsorbieren, das sich am leichtesten komprimieren läßt<sup>1)</sup>. Von den Hauptbestandteilen der Luft ist dies der Sauerstoff. Die Adsorption wird man kaum als eine Erscheinung ohne jegliche Tiefenwirkung, als einen Vorgang, der sich an der glatten Oberfläche abspielt, ansprechen dürfen. Das Gas wird, wahrscheinlich verdichtet, im Verein mit der immer gegenwärtigen Feuchtigkeit (Wasserhäutchen!), bis zu einer gewissen Tiefe in das Partikelchen eindringen; es wird zum mindesten die Unebenheiten der Oberfläche, die durch das zackenförmige Aus- und Einspringen der kleinen und kleinsten Aggregate des Teilchens bedingt sind, abgleichend ausfüllen. Bei hinreichend kleinen Staubteilchen wird man zu einem weitgehenden Eindringen des Gases + Wasser in das Staubteilchen, das einem allseitigen Durchdringen sich nähert, kommen. Man wird beinahe von einer Lösung des Zuckers in Sauerstoff + Wasser oder umgekehrt sprechen können.

Bei der gewaltigen Oberfläche der Summe aller Staubteilchen in der Raumseinheit dürfte soviel Sauerstoff adsorbiert werden, daß sich zwanglos die Heftigkeit der Explosionen erklären läßt. Bei der früher berechneten niedrigsten Staubkonzentration von  $17.5 \text{ g/m}^3$  und bei gleicher Teilchengröße kommt man zu einer Gesamtoberfläche aller Staubteilchen in  $1 \text{ m}^3$  Luft von der Größe  $10^8 \text{ cm}^2 = 1 \text{ ha}$ .

Die Fülle der hier erörterten Erscheinungen ist eine treffende Bestätigung des Satzes von A. Schmauß<sup>2)</sup>, »daß sowohl Teilchengröße wie Teilchenabstand das chemische Verhalten einer Substanz weitgehend ändern können«.

#### Zusammenfassung.

1. Die Ursachen der Staubexplosionen können thermische und elektrische sein.
2. Die Entzündungstemperatur des Zuckerstaubes liegt
  - a) in der Luft bei  $410 \pm 1^\circ$ ,
  - b) in Sauerstoff bei  $371^\circ$ .
3. Ozon in geringer Menge erniedrigt die Entzündungstemperatur
  - a) in Luft um  $3^\circ$ ,
  - b) in Sauerstoff um  $4^\circ$ .

<sup>1)</sup> Zsigmondy, Kolloidchemie, II. Aufl., S. 86.

<sup>2)</sup> A. Schmauß, Meteorolog. Ztschr. 1920, Heft 1/2.

4. Die Entzündungstemperatur ist abhängig
  - a) von dem Sauerstoff-Gehalt des Gases,
  - b) von der Natur (der Wärmeliebfähigkeit) der relativ-inerten Gase, die den Sauerstoff begleiten;
  - c) Kohlensäure wirkt beträchtlich stärker auslöschend als Stickstoff.
5. Die Abhängigkeit der Entzündungstemperatur des Zuckerstaubes vom Sauerstoff-Gehalt von Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen wurde graphisch dargestellt. Die Kurve verläuft asymptotisch zur Temperaturachse. Durch eine Parallele zur Temperaturachse im Abstand 9% O<sub>2</sub> wird der Entzündungsbereich in einen Entflammungs- und einen Explosionsbereich geteilt.
6. Die thermische Zuckerstaub-Explosion ist letzten Endes eine Gasexplosion. Die Explosion verläuft in zwei Phasen:
  1. Phase: Vergasung (wie bei der Steinkohle) des Zuckerstaubs;
  2. Phase: Oxydation des »Zuckergases« bis zur Entzündung.
7. Die obere Explosionsgrenze wurde ermittelt zu 13.5 kg/cbm Staub. Die untere Sicherheitsgrenze wurde berechnet zu 17.5 g/cbm Staub.
8. Zuckerstaub lädt sich beim Durchgang durch die Luft positiv elektrisch auf. Beim Wirbeln von Zuckerstaub in Luft können Spannungen von mehreren 10 000 Volt auftreten.
9. Durch Wirbeln mit einem Gas elektrisch aufgeladener Zuckerstaub kann seine Ladung als stille elektrische abgeben. An dem dabei im Dunkeln sichtbaren Leuchten ist der Staub nicht unmittelbar beteiligt. Das Leuchten ist spezifisch für das Gas. Es ist identisch mit dem Leuchten des Gases im Wechselfeld.
10. Zuckerstaub kann im Wechselfeld zur Explosion gebracht werden. Die Phasen dieser elektrischen Explosion sind:
  1. Phase: Bildung von O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
  2. Phase: Reaktion dieser Stoffe mit dem allerfeinsten Zucker;
  3. Phase: Explosion als Folge dieser Reaktion im Wechselfeld.
11. Zuckerstaub bildet mit Luft ein Aerosol. Durch plötzliche Herbeiführung des isoelektrischen Punktes entsteht ein Blitz, die Staubwolke entzündend (Staubgewitter!).
12. Was für Zuckerstaub gilt, gilt sinngemäß für jeden explosiven Staub, gleichviel ob organisch oder anorganisch.
13. Der erdmagnetische Charakter ist ohne Einfluß auf die Entstehung der Staubexplosionen.
14. Die Hestigkeit der Staubexplosionen wird auf Adsorption von Sauerstoff durch den Staub zurückgeführt. Eine Auffassung der Adsorption wurde mitgeteilt.
15. Es wurde eine theoretische Vorstellung der Triboluminescenzerscheinungen mitgeteilt. Triboluminescenz kann nicht die Ursache einer Zuckerstaub-Explosion sein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Eine Abhandlung, die die technische Seite der Staubexplosionen behandelt unter Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeit, erscheint demnächst in der »Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie«.