

60. Die Zündgrenzen von Benzoldampf/Luft-Gemischen unter erhöhtem Druck

von A. Guyer, P. Guyer und H. Frank.

(25. I. 55.)

Von Benzoldampf/Luft-Gemischen sind die Zündgrenzen unter Normalbedingungen bekannt, sind sie doch schon von verschiedenen Autoren experimentell gemessen worden; ferner sind Einzelwerte einerseits bei höherem Druck und andererseits bei höherer Temperatur bestimmt worden. Wenn in den jeweils gefundenen Grössen gewisse Schwankungen festzustellen sind, geht dies darauf zurück, dass der effektive Beginn der Zündung auch etwas von der Form des Gefässes und von der Zündtemperatur beeinflusst wird. *Briand*¹⁾, der die Grenzen bei Normaldruck bestimmte, fand, dass sich der Zündbereich mit steigender Temperatur linear erweitert, was später durch die von *Jones & Klick*²⁾ bei 125° bestimmten Werte bestätigt wurde. *Berl & Werner*³⁾ haben Versuche bis 100° und 600 at durchgeführt, sich dabei aber nur auf an Benzoldampf gesättigte Luft beschränkt. Bei den Versuchen unter erhöhtem Druck haben sie zudem der Kompressibilität des Benzoldampfes beim Berechnen der Volumenprocente keine Beachtung geschenkt; allerdings waren zu jener Zeit die nötigen Unterlagen auch noch nicht vorhanden, so dass ihren Werten für höhere Drucke nur eine beschränkte Gültigkeit zukommt.

Bei Arbeiten mit Benzol/Luft-Gemischen unter erhöhtem Druck und wechselnder Temperatur ist es jedoch unbedingt notwendig, den Verlauf der Zündgrenzen innerhalb des ganzen Arbeitsgebietes zu kennen. Daher haben wir die Zündgrenzen von Benzoldampf/Luft-Gemischen von Normalbedingungen bis 400° und 100 at soweit experimentell bestimmt, dass die Resultate zusammen mit den Daten früherer Autoren gestattet, den Explosionsbereich in einem p-T-Raumdiagramm darzustellen.

Die Berechnung der Gemischzusammensetzung erfolgte auf Grund der modifizierten Gasgleichung

$$pV = (C \cdot n \cdot R \cdot T)/p,$$

wobei C den jeweiligen Kompressibilitätsfaktor darstellt. Mit Hilfe der kritischen Daten wurden die Werte für reduzierten Druck $p_r = p/p_k$ und reduzierte Temperatur $T_r = T/T_k$ berechnet und daraus über das von *Dodge*⁴⁾ aufgestellte Diagramm die verschiedenen Grössen für den Kom-

¹⁾ M. Briand, Ann. Off. nat. Comb. liq. **10**, 1129 (1935).

²⁾ G. W. Jones & J. R. Klick, Ind. Eng. Chemistry **21**, 791 (1929).

³⁾ E. Berl & G. Werner, Angew. Chem. **40**, 245 (1927).

⁴⁾ B. F. Dodge, Ind. Eng. Chemistry **24**, 1353 (1932).

pressibilitätsfaktor C entnommen. Aus Gesamtvolumen des Reaktionsgefäßes und damit des Gasgemisches und obiger Gasgleichung kann die zur Darstellung des gewünschten Gemisches benötigte Benzolmenge leicht ermittelt werden. Bei den verschiedenen Temperaturen und Drucken wurde hierauf im Eingabelungsverfahren die Gemischzusammensetzung variiert bis der Grenzwert der Zündung eindeutig festgelegt war.

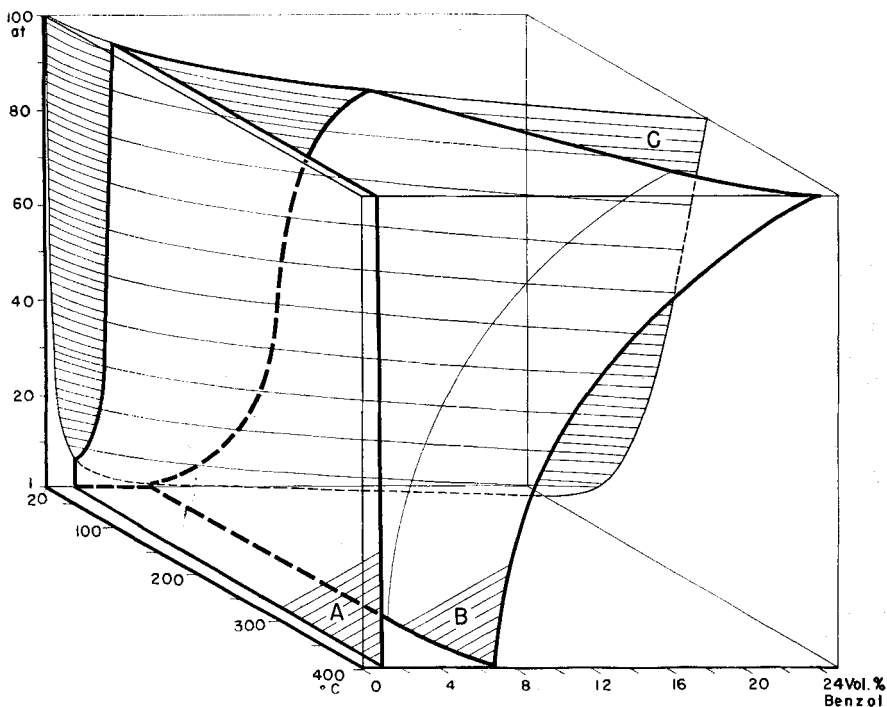


Fig. 1.

p-T-Raumdiagramm des Zündbereiches von Benzoldampf/Luft-Gemischen.

Die experimentell ermittelten Werte zusammen mit den schon bekannten Daten gestatteten den Zündbereich im ganzen untersuchten Temperatur- und Druckgebiet zu umgrenzen, wie dies durch das in Fig. 1 dargestellte Raumdiagramm veranschaulicht ist, wobei die 3 Variablen Druck, Temperatur und Volumenprozent Benzoldampf in den 3 aufeinander senkrecht stehenden Koordinaten aufgetragen werden und damit die Kanten eines Würfels darstellen. Das Gebiet der gesättigten Gasgemische wird hierbei durch die gewölbte Fläche (C) abgegrenzt. Sie wurde unter Berücksichtigung der von *Young*¹⁾ gemessenen Dampfdrucke von Benzol mit Hilfe des Gesetzes von *Dalton* berechnet. Nur im Gebiet vor dieser Fläche der gesättigten Benzoldampf/Luft-Gemische sind normale Gasgemische möglich.

¹⁾ *S. Young*, J. chem. Soc. **55**, 486 (1889).

Von den zwei Flächen, welche den Zündbereich seitlich begrenzen, stellt die Fläche (A) die Werte der unteren Zündgrenze dar und hat beinahe die Form einer Ebene, deren Lage zeigt, dass mit zunehmendem Druck und steigender Temperatur die untere Zündgrenze einen noch kleineren Betrag annimmt, d. h. 0,8 Vol.-% Benzol bei 100 at und 400° gegenüber 1,4 % bei 1 at und 20°. Die Gemische der oberen Zündgrenze liegen auf der Fläche (B), die ebenfalls durch den Schnitt mit der Fläche (C) der gesättigten Gemische begrenzt wird; sie ist jedoch in höherem Temperatur- und Druckgebiet stark geneigt, was eine starke Erweiterung des Zündbereiches bedeutet.

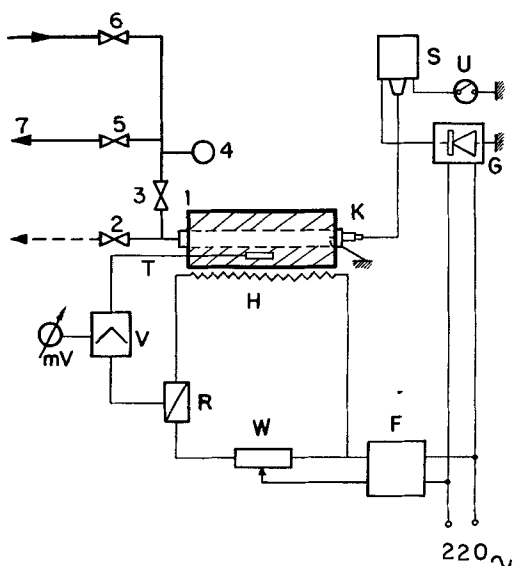


Fig. 2.

Schema der Apparatur zur Messung der Zündgrenzen bei höheren Drucken und Temperaturen.

Elektrischer Teil

K Zündkerze	R Relais
S Zündspule	T Thermoelement
U Unterbrecher	V Verstärker
G Gleichrichter (6 V=)	mV Millivoltmeter
H Heizung	
F Transformator	
W Widerstand	

Druckteil

1 Autoklav
2 Sicherheitsventil
3 Sperrventil
4 Manometer
5 Entspannungsventil
6 Gaseinlassventil
7 zur Analyse

Apparatives. Zur Durchführung der Messungen wurde die in Fig. 2 schematisch dargestellte Apparatur aufgestellt und verwendet. Die Explosionsversuche des Benzoldampf-Luft-Gemisches wurden in einem auf 2000 atü geprüften selbstkonstruierten Autoklaven von 100 cm³ Inhalt ausgeführt. Die eine Seite des Druckbehälters war mit einer Zündkerze versehen, während auf der anderen Seite die Anschlüsse für Einlassventil, Manometer und Sicherheits-Überdruckventil angebracht waren. Die Zündung erfolgte durch überspringende Funken einer Zündkerze.

In den Autoklaven wurde mittelst einer Mikrobürette die zur Herstellung des gewünschten Gemisches berechnete Menge Benzol eingefüllt und hierauf die entsprechende Luftmenge aufgespresst. Nach Durchmischung und Aufheizung wurde gezündet, wobei der hohe Überdruck bei Vorliegen explosiver Gemische knallartig durch das Sicherheitsventil entwich. Verpuffung oder unterbliebene Reaktion konnten gasanalytisch kontrolliert werden. Für die eindeutige Bestimmung und Bestätigung eines Grenzwertes waren normalerweise 8–15 Explosionsversuche notwendig.

Herrn *J. J. Peterli* danken wir für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten.

Zusammenfassung.

Es wurde der Zündbereich von Benzoldampf/Luft-Gemischen bis zu Temperaturen von 400° und Drucken von 100 at experimentell bestimmt und in einem p-T-Raumdiagramm festgelegt.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

61. Zur Mikrotitration organischer Verbindungen: Teil II: Messung scheinbarer Dissoziationskonstanten in den Systemen Methylcellosolv/Wasser und Dimethylformamid/Wasser

von *W. Simon* und *E. Heilbronner*.

(25. I. 55.)

1. Problemstellung.

Im vorliegenden Teil II sollen die Lösungsmittel-Systeme Methylcellosolv/Wasser und Dimethylformamid/Wasser im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit bei der Mikrotitration organischer Verbindungen in der im Teil I¹⁾ beschriebenen halbautomatischen Apparatur (oder in einer analogen Apparatur) untersucht werden. Die Beschränkung auf diese beiden Lösungsmittel-Systeme findet ihren Grund darin, dass a) mit dem System Methylcellosolv/Wasser im hiesigen Laboratorium bereits bei der manuellen Mikrotitration organischer Verbindungen²⁾ gute Erfahrungen gemacht wurden und ein umfangreiches experimentelles Material zur Verfügung steht³⁾ und b) das System Dimethylformamid/Wasser anderenorts verschiedentlich zur Mikrobestimmung

¹⁾ *W. Simon, E. Kováts, L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner, Helv. 37, 1872 (1954).*

²⁾ *W. Ingold, Helv. 29, 1929 (1946); Mikrochemie 36, 276 (1951).*

³⁾ Vgl. vor allem: *V. Prelog u. Mitarb., Helv. 31, 1325 (1948); 32, 1851 (1949); 33, 150, 365, 2021 (1950); 34, 1139, 1601 (1951); 36, 337 (1953); Coll. trav. chim. Czechoslov. 15, 900 (1951).* Die in diesen Arbeiten angeführten pK_{MCS}^* -Werte weisen eine Korrektur für das Flüssigkeitspotential auf. Zu den mit einer Glaselektrode/ges. Kalomelektrode gemessenen Werten wurden jeweils 0,29 pK_{MCS}^* -Einheiten addiert.