

die Fabrik der Tochterfirma Fritzsche Brothers ein. — Als es in Leipzigs Mauern zu eng für die mächtig aufstrebende Firma Schimmel & Co. wurde und sie in Miltitz neue Anlagen baute, übernahm er im Jahre 1900 die Leitung der chemischen Betriebe und 1917, nachdem Prof. Dr. Freiherr v. Rechenberg in den Ruhestand getreten war, die Leitung der gesamten Fabrik.

Mit bewundernswerter Willens- und Spannkraft begann er in den neunziger Jahren das umfangreiche und weit verstreute literarische Material der Chemie der ätherischen Öle zu sammeln, zu sichten und zu einem Handbuch zu vereinigen, das durch seine Vollständigkeit und die Zuverlässigkeit aller Angaben uneingeschränkte Anerkennung gefunden hat und ins Englische und Französische übersetzt worden ist. Dieses Buch war eine Tat. Gegenwärtig arbeitet der Jubilar an der dritten Auflage, die mit dem dritten Bande ihrer baldigen Vollendung entgegengeht. Besonders wertvoll ist es, daß in diesem Werke die eigene vierzigjährige Erfahrung des Verfassers unmittelbar und durch die kritische Stellungnahme zu den Literaturangaben zur Geltung kommen konnte.

Wie bei uns Chemikern, so ist der Jubilar auch bei den Botanikern und Pharmazeuten, deren Kongresse er

gern besucht hat und noch besucht, eine wohlbekannte Persönlichkeit. Als gründlicher Kenner der heimischen Flora ist er bis heute seinem Lieblingsgebiete, der Botanik, treu geblieben. Goslar hat er sich im Jahre 1926 als Ruhesitz ausgewählt. Von dort aus kann er auch wieder den mineralogischen und geologischen Neigungen der Jugendzeit nachgehen.

Seine praktischen Erfahrungen über die Gewinnung neuer Materialien für wissenschaftliche Untersuchungen brachten ihn in Beziehungen zu allen Hochschullehrern, die an dem Ausbau der Chemie der Terpene und Campher Anteil haben; er hat so auch mittelbar der Forschung genützt. Seine hervorragenden Verdienste um unsere Wissenschaft erhielten 1914 eine äußere Anerkennung durch die Sächsische Regierung, die ihm den Professortitel verlieh.

Wenn E. Gildemeister am 16. April auf die Erfolge seiner 70 Jahre zurückschaut, so kann sich mit dem Stolz die tiefe Befriedigung verbinden, daß er zu jeder Zeit aufrichtige Freunde gewonnen hat. Ein Echo durch viele Länder wird unser herzlicher Wunsch haben, daß er sich noch lange seiner Frische und Schaffenskraft erfreuen möge.
H. Wienhaus. [A. 46.]

Untersuchungen über die explosive Verbrennung von Ammoniak in Mischung mit Luft.

Von O. SCHLIEPHAKE, A. v. NAGEL und J. SCHEMEL,

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 7. Januar 1930.)

Es ist bekannt, daß sich Ammoniak mit Luft zu freiem Stickstoff oder zu Stickoxyden verbrennen läßt. Letztere Reaktion dient technisch in größtem Maßstabe zur Erzeugung von Salpetersäure. Die Verbrennung zu freiem Stickstoff hat dagegen erst in letzter Zeit größeres Interesse gefunden, als anlässlich der Explosionskatastrophe in der Landsberger Allee zu Berlin am 5. Januar 1928 die Frage erörtert wurde, ob diese Verbrennung explosiven Charakter annehmen kann und vielleicht sogar die Ursache des Unglücks gewesen sein könnte¹⁾.

Soweit sich in der Literatur feststellen läßt, ereigneten sich bisher nur zwei Unfälle, die wohl auf eine Explosion von Ammoniak-Luft-Gemischen zurückgeführt werden müssen, ohne daß die Ursache jedoch zweifelsfrei festgestellt werden konnte²⁾. In beiden Fällen war infolge Bruches der Kolbenstange einer Ammoniakkältemaschine Ammoniak in größerer Menge in den Maschinenraum gelangt; die Zündung des entstandenen Ammoniak-Luft-Gemisches erfolgte vermutlich durch eine offene Gasflamme bzw. den Funken einer durchbrennenden Sicherung.

Anlässlich dieser beiden Unfälle wurden verschiedene Untersuchungen über den explosiven Charakter von Ammoniak-Luft-Verbrennungen angestellt, von denen vor allem die Arbeit von Schlumberger und Piotrowski³⁾ genannt sei.

Die Vermutung, daß es sich hierbei nicht um eine Ammoniak-Luft-Explosion, sondern um eine solche von

Knallgas gehandelt habe, das durch eine Zersetzung des Ammoniaks innerhalb der Kühlanlage entstanden sei, wurde sowohl von Plank⁴⁾ als auch von v. Wartenberg⁵⁾ zurückgewiesen, die zeigten, daß diese Zersetzung unter den in Kältemaschinen herrschenden Bedingungen

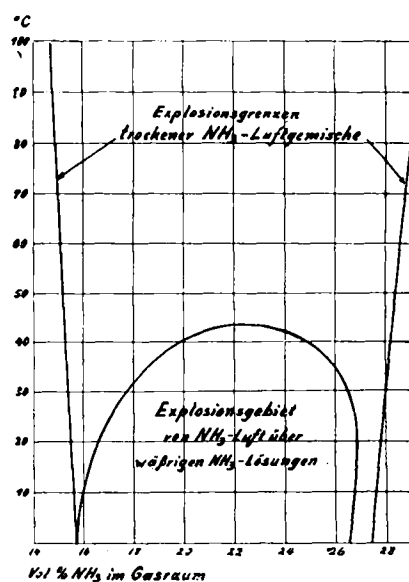


Abb. 1.

außerordentlich gering ist und nicht die Ursache von Explosionen sein kann.

Neuerdings wurden bei der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, frühere Untersuchungen über die Möglichkeit einer Explosion von Ammoniak-Luft-Gemischen wieder aufgenommen. Über das Ergebnis dieser Versuche (bei denen das Verhalten der Ammoniak-Luft-Gemische stets mit dem von Leuchtgas- bzw. Wasserstoff-

¹⁾ Als tatsächliche Ursache haben die gerichtlichen Untersuchungen eine Leuchtgas-Luft-Explosion ergeben. Am Tage vor dem Unglück wurde im Keller (dem Herde der Explosion) an der Gasleitung gearbeitet und das betreffende Rohr offenbar nicht genügend verschlossen.

²⁾ a) Ztschr. kompr. flüss. Gase 17, 49 [1915]. b) Gutachten der Chemisch-technischen Reichsanstalt über eine Explosion bei der Union-Brauerei, Dortmund.

³⁾ Ztschr. kompr. flüss. Gase 17, 49 [1915].

⁴⁾ Ztschr. ges. Kälteindustrie 1915, 19 u. 43.

⁵⁾ Ebenda 1926, 154.

Luft-Gemischen verglichen wurde) sei im folgenden aus-
zugsweise berichtet.

Es ist bekannt, daß bei Gemischen eine einmal ein-
geleitete Umsetzung (Verbrennung) nur in einem scharf
begrenzten Gebiet der prozentualen Zusammensetzung
freiwillig weiterverlaufen kann. Für Ammoniak-Luft-
Gemische wurden die Grenzen dieses Bereiches (die
sogenannten Explosionsgrenzen) von Schlumberger
und Piotrowski⁶⁾ zu 16,5% und 26,8% NH_3 gefunden.
Diese Grenzen wurden nachgeprüft und ihre Abhängig-
keit von Temperatur und Feuchtigkeit bestimmt. Hier-
bei ergab sich, daß sie sich bei trockenen NH_3 -Luft-
Gemischen mit steigender Temperatur etwas erweitern.
Sie liegen z. B. bei 100° bei 14,5% und 29,5%. Bei
feuchten Gemischen (über wässrigen NH_3 -Lösungen)
steigen die Grenzen zunächst mit zunehmender Tempe-
ratur ein wenig an, nähern sich sodann mehr und mehr,
um zwischen 40–45° ganz zusammenzufallen (Abb. 1).
Durch den steigenden Wasserdampfgehalt wird also die
Verbrennungsfähigkeit schließlich vollkommen auf-
gehoben.

In der folgenden Tabelle 1 sind zum Vergleich die
Explosionsgrenzen von Ammoniak-Luft-Gemischen den-
jenigen einiger anderer, typischer Gas-Luft-Mischungen
gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Explosionsgrenzen für Gas-Luft-Gemische⁷⁾.

Gas	untere Grenze in %	obere Grenze in %
Wasserstoff	9,2	66,3
Kohlenoxyd	16,0	74,8
Leuchtgas ⁸⁾	8,0	19,2
Wassergas ⁹⁾	12,1	66,7
Methan	6,0	12,7
Äthylen	3,3	14,5
Benzoldampf	1,4	6,3
Ätherdampf	1,6	7,5
Ammoniak	16,0	27,0

Man erkennt, daß für Ammoniak-Luft-Gemische
einerseits die untere Grenze sehr hoch liegt, und
andererseits das Gebiet, in dem die Zündungen statt-
finden, relativ sehr eng begrenzt ist. Hieraus erklärt sich
auch die Tatsache, daß explosive Verbrennungen von
Ammoniak-Luft-Gemischen so außerordentlich selten
beobachtet werden, obwohl das Ammoniak industriell
in größtem Maßstabe Verwendung findet.

Die Möglichkeit, derartige Gemische zur Entzündung
zu bringen, hängt außer von der Größe des Gefäßes, das
das Gas enthält, wesentlich von der Art der Zündung ab.
Während in engen kleinen Gefäßen, wie z. B. Eudio-
meterrohren oder kleinen Glaskolben bis etwa 200 cm³
Inhalt, bei denen die Wärme durch die relativ große
Wandfläche schnell aufgenommen werden kann, eine
sichere Entzündung nur mittels Induktionsfunkens, ab-
brennender Nitrocellulose oder Schwarzpulver gelingt,
ist es in größeren Gefäßen möglich, das Gemisch bereits
mit einer Gasflamme, einem Gasanzünder (Cereisen),
einem Schwefelfaden und sogar einem Streichholz zur
Entzündung zu bringen.

Dagegen blieben Versuche, Ammoniak-Luft-Gemische
durch einen glühenden Draht (Platin, Eisen, Chrom-

Nickel) zu entflammen, erfolglos. Erst wenn man auf
den Draht einen Katalysator, der den Zerfall des Am-
moniaks in die Elemente beschleunigt, wie z. B. Platin-
mohr oder Eisenschwamm¹⁰⁾, aufbringt, läßt sich eine
Verpuffung erzwingen, jedoch auch nur beim stöchiome-
trischen Gemisch.

Sind sonach Ammoniak-Luft-Gemische wesentlich
schwerer zur Entzündung zu bringen als Wasserstoff-
und Leuchtgas-Luft-Gemische, so verläuft auch die durch
die Zündung ausgelöste Verbrennung bei ersteren viel
langsamer und nimmt nur unter bestimmten Umständen
explosiblen Charakter an.

Bekanntlich ist für die Wucht einer Explosion nicht
der Energieinhalt der Reaktionsteilnehmer allein maß-
gebend, sondern im wesentlichen die Geschwindigkeit,
mit der die Umsetzung erfolgt, und damit die Druckstei-
gerung eintritt. So ist z. B. der Energieinhalt fester und
flüssiger Brennstoffe pro Gewichtseinheit sehr viel
größer als derjenige der brisantesten Sprengstoffe. Bei
ersteren geht aber die Verbrennung und damit die
Drucksteigerung so langsam vor sich, daß (in nicht voll-
kommen geschlossenen Räumen) ein Druckausgleich
stattfinden kann, was bei dem außerordentlich schnellen
Druckanstieg bei Sprengstoffen nicht der Fall ist. In ge-
schlossenen Räumen kann der Enddruck der entwickel-
ten heißen Gase bei einer langsam ablaufenden Reaktion
daher unter Umständen größer sein als bei dem explo-
siven Zerfall eines Sprengstoffes.

Um die explosive Verbrennung von Ammoniak-Luft-
Gemischen gegenüber derjenigen anderer Gas-Luft-Ge-
mische eindeutig zu charakterisieren, wurde unter
gleichen Bedingungen die Explosionsgeschwindigkeit
sowie die Drucksteigerung einiger Gemische von Am-
moniak, Leuchtgas und Wasserstoff mit Luft untersucht.

Zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit
wurden die betreffenden Gasgemische in Glasröhren von
1 m Länge und 34 mm l. W. gezündet, und zwar bei senk-
recht stehendem Rohr in der Regel am unteren Ende, da
in Ammoniak-Luft-Gemischen bei Zündung von oben die
Flamme infolge der Aufwärtsbewegung der heißen Ver-
brennungsprodukte sehr bald erlosch.

Die Leuchterscheinung der Verbrennungsflamme
wurde photographisch auf einer mit bekannter Ge-
schwindigkeit gleichförmig seitwärts bewegten Platte
oder auf einem Film aufgenommen. Aus der Form der
so erhaltenen Abbildung, den optischen Daten und der
Plattengeschwindigkeit läßt sich dann die Explosions-
geschwindigkeit berechnen.

Untersucht wurden nach dieser Methode Gemische
von Ammoniak, Ammoniak + Zusätzen, Leuchtgas sowie
Kraftgas mit Luft bei verschiedenen Zusammensetzun-
gen innerhalb der Explosionsgrenzen. Diese Versuche,
die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, lassen erkennen,
daß die Explosionsgeschwindigkeit in Leuchtgas-Luft-
Gemischen mehr als zehnmal so groß ist als in Am-
moniak-Luft-Gemischen, während sie für Kraftgas-Luft-
Gemische etwa in derselben Größenordnung liegt wie
bei letzteren. Wie zu erwarten, wird bei Zusatz anderer
explosibler Gase die Explosionsgeschwindigkeit für die
Ammoniak enthaltenden Gemische erhöht.

Außer den angeführten wurde noch eine Reihe
weiterer Versuche mit Zündung in der Mitte des Rohres
und mit waagrecht gelegtem Rohr sowie in 8 l fassen-
dem Rundkolben vorgenommen, ohne daß sich hierbei
wesentlich neue Gesichtspunkte ergaben.

⁶⁾ loc. cit.⁷⁾ Eitner, Explosionsgrenzen.⁸⁾ Zusammensetzung des Leuchtgases: 50,7% H_2 , 34,6% CH_4 ,
7,1% CO , 4,3% Kohlenwasserstoffe, 2,1% CO_2 , 1,2% N_2 .⁹⁾ Zusammensetzung des Wassergases: 49,2% CO , 49,8% H_2 ,
1% Luft.¹⁰⁾ Aus Eisencarbonyl erhalten.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Gasgemische	m/s
a) Ammoniak-Luft-Gemische	
17 % NH ₃ , 83 % Luft	0,3
22 % NH ₃ , 78 % „ (stöchiom.)	0,5
25 % NH ₃ , 75 % „	0,4
26 % NH ₃ , 74 % „	0,3
b) Ammoniak-Luft-Gemische mit Zusätzen	
19 % NH ₃ , 77 % Luft, 4 % H ₂ (stöchiom.)	0,7
19 % NH ₃ , 77 % „ 4 % CO „	0,6
c) Leuchtgas-Luft-Gemische	
10 % Leuchtgas, 90 % Luft	3,0
13 % „ 87 % „	4,0
20 % „ 80 % „	23,0
22 % „ 78 % „ (stöchiom.)	26,0
27 % „ 73 % „	0,6
30 % „ 70 % „	0,5
d) Kraftgas-Luft-Gemische	
30 % Kraftgas, 70 % Luft	0,9
40 % „ 60 % „	0,8

Die besprochenen Ergebnisse werden bestätigt durch vergleichende Messungen der bei der explosiven Verbrennung von Gemischen aus Ammoniak, Leuchtgas und Wasserstoff mit Luft auftretenden Drucke. Ihre Bestimmung erfolgte mittels einer Indikator-Apparatur, die sowohl den Maximaldruck wie auch den zeitlichen Verlauf der Druckentwicklung aufzeichnete.

Die Versuche wurden zunächst in eisernen Druckgefäßen von 6 sowie 8 und 15 l Inhalt durchgeführt. Bei diesen verhältnismäßig kleinen Volumen macht sich jedoch bei relativ langsam verlaufenden Umsetzungen die Wärmeableitung der metallischen Wand störend bemerkbar, wodurch die erhaltenen Druckwerte zu niedrig sind. Um diese Fehlerquelle möglichst auszuschalten, wurde bei einer Reihe von Versuchen das Druckgefäß mit wärmeisolierendem Material ausgekleidet. Die bei diesen Versuchen in kleinem Maßstabe gemachten Beobachtungen wurden schließlich durch Großversuche in einem 2,5 m³ fassenden Druckgasbehälter nachgeprüft.

Auch bei diesen Druckmessungen erfolgte die Zündung im allgemeinen unten und nur in einzelnen Fällen seitlich oder oben.

In den folgenden Tabellen 3–5 sind die Versuche im 6-l-Autoklaven (Tabelle 3) sowie im nicht ausgekleideten (Tabelle 4) und im ausgekleideten Druckgasbehälter (Tabelle 5) zusammengestellt und in Abb. 2 und 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Explosionsdrucke von Gas-Luft-Gemischen in 6-l-Autoklaven.

Gas	Ge- halt %	Gemes- ener Über- druck atü	Zeitdauer von Explosions- beginn bis Maximaldruck sec	Bemerkungen
Wasserstoff	10	2	0,65	untere Grenze, keine vollstän- dige Explosion sehr brisante Explosion
Wasserstoff	28,6	10,75	0,01	
Wasserstoff	28,6	11,25	0,01	
Leuchtgas	22	7,0	0,025	
Leuchtgas	22	7,5	0,025	
Ammoniak	22	1,85	1,16	
Ammoniak	22	2,6	0,9	
Ammoniak	22	3,5	0,46	
Ammoniak	22	2,5	0,91	

Diagramme siehe Abb. 2, 1–9.

Tabelle 4.

Explosionsdrucke von Gas-Luft-Gemischen in einem 2,5-m³-Druckgasbehälter.
(Druckgasbehälter nicht ausgemauert.)

Gas	Ge- halt %	Gemes- ener Über- druck atü	Zeitdauer von Explosions- beginn bis Maximaldruck sec	Bemerkungen
Ammoniak	22	4,0	2,5	Diagr. 10
Ammoniak	22	4,1	2,3	
Ammoniak	22	4,5	2,5	
Leuchtgas	22	6,1	0,38	Diagr. 11
Leuchtgas	22	5,2	—	
Leuchtgas	22	5,5	—	
Leuchtgas	22	5,0	—	
Leuchtgas	22	5,75	0,5	
Leuchtgas	22	5,7	0,5	
Leuchtgas	22	5,9	0,56	

Tabelle 5.

Explosionsdrucke von Gas-Luft-Gemischen in einem Druckgasbehälter von 2,5 m³ Inhalt.
(Druckgasbehälter mit Diatomitstein ausgemauert.)

Gas	Ge- halt %	Gemes- ener Über- druck atü	Zeitdauer von Explosions- beginn bis Maximaldruck sec	Bemerkungen
Ammoniak	22	2,4	2,7	Diagr. 12
Ammoniak	22	2,4	2,6	
Ammoniak	22	2,45	2,75	
Ammoniak	22	1,0	20	
Ammoniak	22	1,3	20	Zündung am oberen Deckel
Leuchtgas	22	3,1	0,55	Zündung am oberen Deckel
Leuchtgas	22	3,2	—	Diagr. 14
Leuchtgas	22	3,2	0,45	Diagr. 13
Leuchtgas	22	3,1	0,45	
Leuchtgas	22	3,1	0,53	
Leuchtgas	22	3,2	0,45	
Leuchtgas	22	3,2	0,45	
Leuchtgas	22	3,2	0,45	
Leuchtgas	22	3,3	0,25	
Leuchtgas	22	3,3	0,25	
Wasserstoff	30	4,0	0,04	Diagr. 15
Wasserstoff	30	4,0	0,06	

Beim Vergleich der verschiedenen Gase erkennt man deutlich den sehr großen Unterschied in der zur Ausbildung des Maximaldruckes erforderlichen Zeit.

Bei Wasserstoff erfolgt die Druckausbildung bis zum Maximum momentan, bei Leuchtgas fast ebenso schnell, bei Ammoniak dagegen sehr viel langsamer. Im letzteren Falle ist also die Brisanz der explosiven Verbrennung, die in vollkommen dicht schließenden Räumen allerdings zu beträchtlichen Druckwerten führen kann, außerordentlich gering.

Bei den 6-l-Versuchen, bei denen die Zündung in der Mitte des Autoklaven erfolgte, differieren die für Ammoniak erhaltenen Werte nicht unwesentlich hinsichtlich des Höchstdruckes als auch der Zeitdauer. Dies ist fraglos bedingt durch das ungleichmäßige Fortschreiten der NH₃-Verbrennung bei kleinen Gasmengen. Bei den Versuchen mit großen Gasmengen sind die erhaltenen Werte sehr viel gleichmäßiger.

Besonders auffallend an dem in Tabelle 4 und 5 niedergelegten Ergebnis sind die niedrigen Explosionsdrucke bei sämtlichen drei Gasen in dem ausgemauerten Behälter. Es lag daher die Vermutung einer unvoll-

Indikator - Diagramme

Zündung in der Mitte.

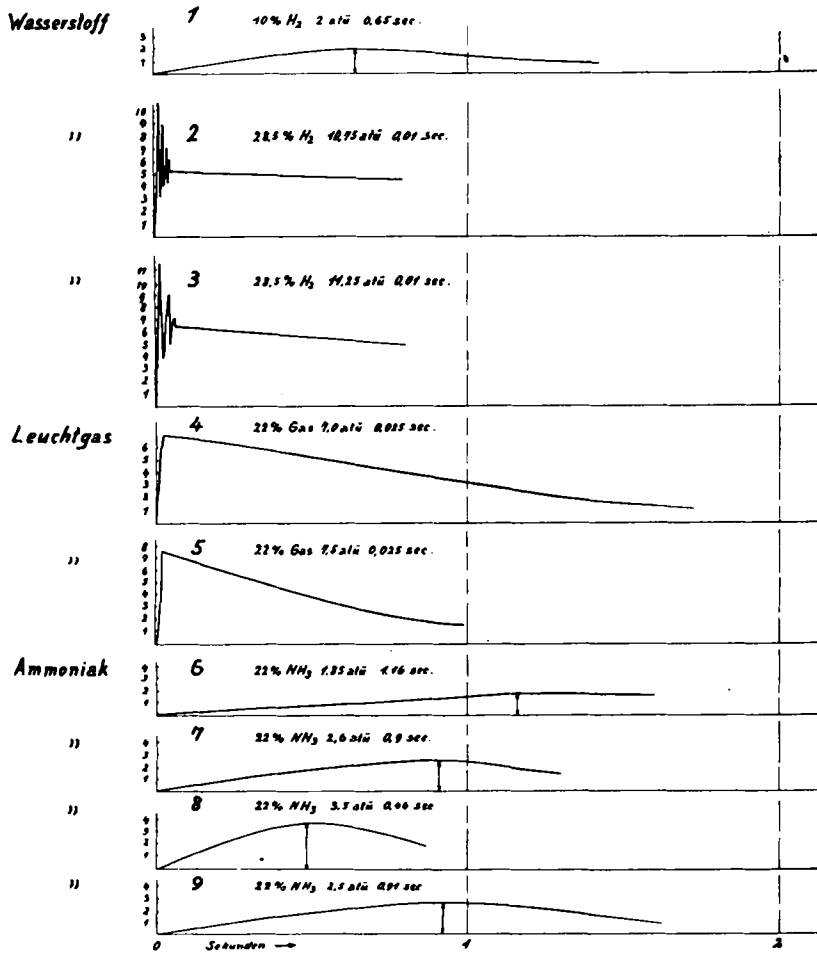


Abb. 2.

kommenen Verbrennung der Gase nahe. Diese Vermutung wurde auch tatsächlich durch die chemische Analyse einiger Gasproben, die nach den Explosionen der Bombe entnommen wurden, bestätigt. Für eine Erklärung dieser interessanten Erscheinung geben die Versuche keinen Aufschluß.

Die Versuche im Druckgasbehälter ergaben bei Ammoniak einen mittleren Maximaldruck von 4,2 atü im nicht ausgemauerten, von 2,4 atü im ausgemauerten Explosionsraum und eine mittlere Explosionsdauer von 2,4 bzw. 2,7 s.

Nimmt man an, daß die Explosionsdauer identisch ist mit der Zeit, welche die Explosionsflamme braucht, um den 5 m langen Druckgasbehälter zu durchlaufen, so berechnet sich hieraus für die nach oben brennende Flamme eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 2m/s. Das ist etwa das Sechsfache der Durchschnittsgeschwindigkeit, wie sie in der oben beschriebenen Glasröhre von 24 mm Dmr. beobachtet wurde. Eine Übereinstimmung beider Beobachtungen ist insofern nicht zu erwarten,

als, wie schon früher erwähnt, die Form der Gefäße von starkem Einfluß ist.

Sehr deutlich zeigt sich die schon früher besonders bei Ammoniak festgestellte räumliche Asymmetrie der Explosionsgeschwindigkeit. Wurde die Zündung am oberen Deckel des Druckgasbehälters vorgenommen, so betrug die Zeit bis zum Druckmaximum bei NH_3 -Luft 20 s; daraus berechnet sich für die nach unten brennende Flamme eine Geschwindigkeit von nur 25 cm/s. Gleichzeitig ist auch eine starke Senkung des Maximaldruckes vorhanden; sie erklärt sich durch die starke Abkühlung der Explosionsprodukte, die während der relativ großen Verbrennungsdauer eintreten muß.

Ungleich heftiger verläuft die Explosion von Leuchtgas, die schon nach 0,5 s beendet ist und zu einem Maximaldruck von (im Mittel) 5,9 atü im nicht ausgemauerten Druckgasbehälter und 3,2 atü im ausgemauerten ansteigt. Die Flammengeschwindigkeit berechnet sich zu 10 m/s.

Die erwähnten Versuche in einer 8- bzw. 15-l-Bombe hatten den Zweck, den Einfluß der Lage des Zündpunktes (unten, seitlich oder oben) insbesondere für Ammoniak-Luft-Gemische noch eingehender zu studieren. Da die hierbei erhaltenen Resultate sich dem bereits Gesagten zwanglos einfügen, erübrigt es sich, auf diese Versuche hier näher einzugehen.

Neben den beschriebenen praktischen Untersuchungen wurde ferner versucht, diese Vorgänge auch rechnerisch zu erfassen.

Während die theoretische Behandlung des Druckanstiegs erheblichen Schwierigkeiten begegnet, ist die

Druckgasbehälter nicht ausgemauert.

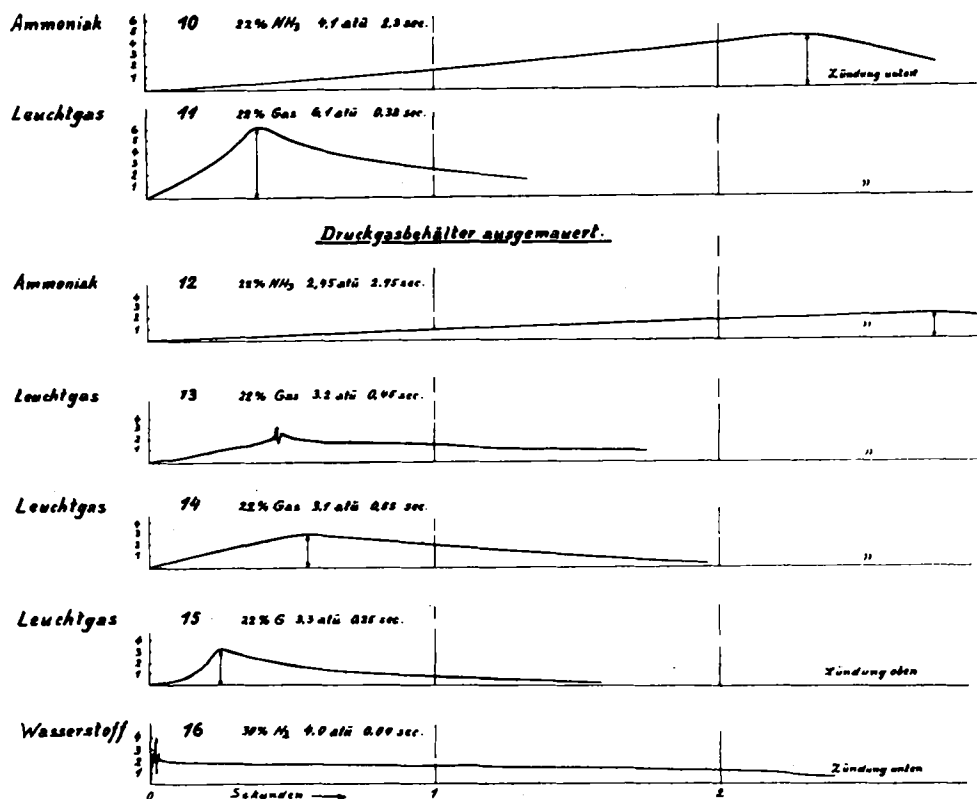


Abb. 3.

rechnerische Erfassung des Maximaldruckes wenigstens in den Grundzügen möglich. Der Explosionsdruck p_m kommt dadurch zustande, daß die bei der chemischen Umwandlung des explosiblen Gasgemisches frei werdende Reaktionswärme die Reaktionsprodukte erwärmt. Mit Hilfe des Gasgesetzes und Avogadro-Gesetzes erhält man:

$$p_m = p_0 \frac{n}{n_0} \cdot \frac{\theta}{\theta_0} \quad (1)$$

Dabei ist:

p_0 = Druck vor der Explosion.

n_0 = Anzahl der Gasmoleküle vor der Explosion.

θ_0 = Temperatur vor der Explosion.

n = Anzahl der nach der Explosion vorhandenen Moleküle.

θ = Explosionstemperatur.

Die Explosionstemperatur θ läßt sich berechnen aus der während der Explosion frei werdenden Wärmemenge Q und der spezifischen Wärme c_v der Reaktionsprodukte. Man findet:

$$Q = \int_{\theta_0}^{\theta} c_v \cdot d\theta \quad (2)$$

Die mittels Gleichung (1) und (2) für die in vorliegender Arbeit untersuchten explosiblen Gasgemische berechneten Explosionstemperaturen und Drucke finden sich in folgender Zusammenstellung (Tab. 6); zum Vergleich sind auch die beobachteten Drucke eingetragen.

Tabelle 6.

	pm ber. ata	höchster beob. pm ata	θ ° abs. ber.
22 % NH_3 + 78 % Luft	9,5	6,5	2625
22 % Leuchtgas + 78 % Luft . . .	10,0	8,5	3116
30 % H_2 + 70 % Luft	10,5	12,0	3600

Die für die berechneten und beobachteten Explosionsdrucke vorhandenen Unterschiede sind auf eine ungenügende rechnerische Erfassung des Explosionsvorganges zurückzuführen. Es lassen sich hierfür folgende Ursachen anführen:

1. Wärmeverluste durch Ableitung und Strahlung.
2. Unvollständige Verbrennung.
3. Ungenügende Kenntnis von c_v bei hohen Temperaturen.

Für die Auswirkung einer Explosion ist die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit des explosiblen Gemisches geleistete Arbeit maßgebend. Sie kann daher als Maß für die Brisanz angesehen werden.

Wie die Thermodynamik lehrt, ist die Energiedichte ϵ eines Gases mit dem Druck p gegeben durch den Ausdruck:

$$\epsilon = \frac{p}{k-1}$$

Mithin beträgt unter der Annahme, daß das Verhältnis k der spezifischen Wärmen durch die Explosion nicht geändert wird, das Arbeitsvermögen der Volumeneinheit der explodierenden Gase: $\frac{p_m - p_0}{k-1}$. Diese Energie wird während der Dauer τ der Explosion verfügbar. Man erhält also für die Brisanz den Ausdruck

$$\beta = \frac{1}{k-1} \frac{p_m}{\tau}$$

Die nach dieser Formel für die drei untersuchten Gase unter Verwertung der Versuchsergebnisse berechneten Brisanzwerte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.
Brisanz β .

Ausmauerung	Zündung	ohne			mit		
		unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben
Druckgasbehälter	NH_3 . .	4,65	—	—	2,67	—	0,14
	Leuchtgas . . .	35,0	—	—	19,5	—	—
	H_2 . . .	—	—	—	23,5	—	—
8-l-Bombe ¹¹⁾	NH_3 . .	50	10	5,6	13,9	4,35 (6,95)	—
	Leuchtgas . . .	287	323	174	118,7	156 (256)	—
	H_2 . . .	—	2280	2060	1177	1310 (2025)	—
15-l-Bombe	NH_3 . .	—	13,7	—	—	—	—
	Leuchtgas . . .	—	194	—	—	—	—
	H_2 . . .	—	—	—	—	—	—

Wie die Tabelle 7 zeigt, ist der Wert der Brisanz von folgenden Faktoren abhängig:

- a) von den wärmeisolierenden Auskleidungen; diese bewirken merkwürdigerweise eine Abnahme der Brisanz,
- b) vom Ort der Zündung. Dieser ist bei Ammoniak von sehr starkem Einfluß; bei Leuchtgas und Wasserstoff tritt diese Abhängigkeit jedoch weniger stark hervor,
- c) von der Größe der Explosionsbombe; die Brisanz nimmt ab mit Zunahme des Bombenvolumens.

Schließlich wurde noch versucht, die Wirkung der Explosion derartiger Gasgemische in möglichst sinnfälliger Weise zu demonstrieren.

Zunächst wurden als Gefäßmaterial Glasballons (Säureballons) verwendet, die etwa 2 atü aushalten und in der üblichen Weise in Vollmantelkörben aus Eisenblech verpackt waren (s. Abb. 4). Die Zündung erfolgte wieder durch einen Induktionsfunken in der Mitte des Gefäßes. Zur Untersuchung kamen die stöchiometrischen Gemische von Ammoniak sowie von Leuchtgas mit Luft.

Wie aus Abb. 5 zu erkennen ist, wird durch den bei der Verbrennung des Ammoniak-Gemisches entwickelten Druck der Glasballon zertrümmert, der Metallkorb aber nur aufgebeult, die Nieten ausgerissen und der Deckel abgehoben.

Ganz anders ist das Bild bei der Explosion der brisanten Leuchtgas-Luft-Mischung (s. Abb. 6). Hier ist der Eisenkorb auseinandergerissen, das im Innern desselben befindliche Gestell ausgeschleudert und die einzelnen Teile weit voneinander verstreut. Diese Versuche zeigen ebenfalls sehr deutlich den großen Unterschied in der Wucht der verschiedenen explosiven Umsetzungen.

Da bei Verwendung von Glasgefäßen Vergleiche des Ammoniaks mit stark explosiven Gasen nur schwer durchführbar waren, wurden schließlich noch Versuche in einem eisernen, halbkugelförmigen Kessel angestellt, der oben durch einen Deckel aus Blei verschlossen war. Dieser Bleideckel wurde durch die Explosion, je nach ihrer Stärke, mehr oder weniger deformiert, aufgerissen oder vollkommen zerfetzt. Die Anwendung verschiede-

¹¹⁾ Die eingeklammerten Werte wurden in einer mit Asbest ausgekleideten Bombe erhalten.



Abb. 4.

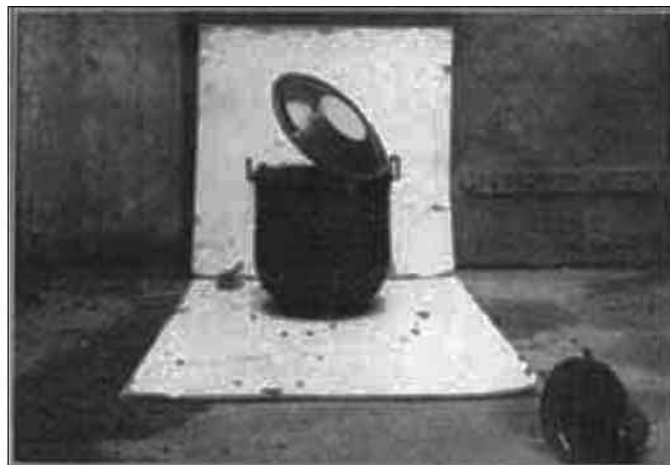


Abb. 5.



Abb. 6.



Abb. 7.



Abb. 8.

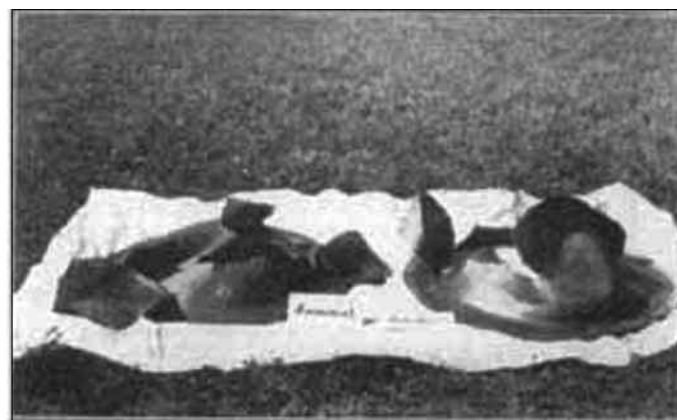


Abb. 9.

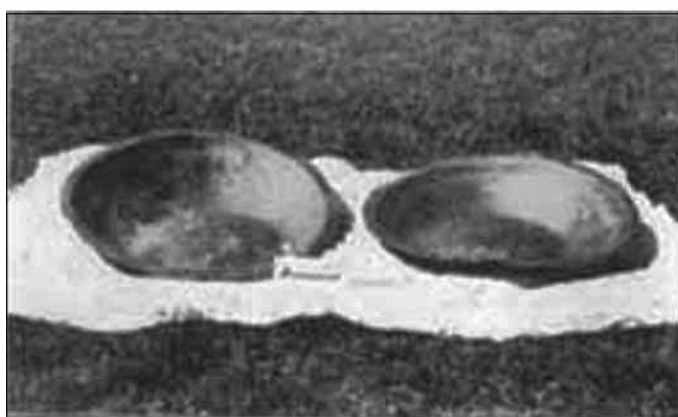


Abb. 10.



Abb. 11.

ner Plattenstärken gestattete dann, bestimmte Grenzen festzulegen und die gewünschten Vergleiche zu ziehen. Abb. 7 zeigt diesen Explosionskessel vor, Abb. 8 nach einem Versuch¹²⁾.

Der Inhalt des Kessels betrug 80 l. Für jedes Gasgemisch kamen der Reihe nach 2–5 mm starke Bleideckel zur Anwendung, und es wurde bestimmt, bei welcher Stärke der Deckel noch aufgerissen oder nur aufgebeult wurde¹³⁾. Die Versuche wurden stets doppelt aufgeführt.

Abb. 9–11 zeigen einige typische Beispiele: Abb. 9 z. B. die Explosionswirkung eines Ammoniak-Luft-Gemisches mit 22% NH₃ auf Bleiplatten von 2 mm Dicke. Bei 3 mm Plattenstärke (Abb. 10) reicht die Kraft der Explosion nicht mehr aus, um das Blei aufzureißen, der Deckel wird nur noch deformiert. Die gesuchte Grenze liegt also zwischen Wandstärken des Bleis von 2 und 3 mm.

Abb. 11 gibt die Wirkung einer Leuchtgas-Luft-Explosion (22% Leuchtgas) auf Bleiplatten von 3 mm Dicke wieder. Während bei Ammoniak-Luft-Gemischen der Bleideckel bei dieser Wandstärke nur deformiert ist, wird er durch die Explosion eines Leuchtgas-Luft-Gemisches vollkommen zerstört.

Nach dieser Methode wurde die Expansionswirkung bei Leuchtgas-Luft- und von Wasserstoff-Luft-Gemischen sehr ähnlich befunden. In beiden Fällen liegt die gesuchte Grenze nahe unterhalb 5 mm Bleidicke. Die Kraft der explosiven Verbrennung ist also bei Ammoniak wesentlich geringer als bei den anderen untersuchten Gasen.

¹²⁾ Mit NH₃ und 2 mm Plattenstärke.

¹³⁾ Im Falle einer Ausbeulung wurde der Deckel infolge des Vakuums, das sich durch die Kondensation des entstehenden Wassers ausbildete, stets nachträglich nach innen gezogen.

Zusammenfassung.

Ammoniak-Luft-Gemische lassen sich im Vergleich zu Leuchtgas- bzw. Wasserstoff-Luft-Gemischen nur verhältnismäßig schwer zur Entzündung bringen.

Die Explosionsgrenzen sind relativ eng und rücken mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt des Gasgemisches noch weiter zusammen. Auch liegt die untere Grenze sehr hoch. Hieraus erklärt sich, daß explosive Verbrennungen von Ammoniak-Luft-Gemischen so selten beobachtet wurden.

Die unter gleichen Bedingungen gemessenen Explosionsgeschwindigkeiten sind bedeutend kleiner als bei den zum Vergleich herangezogenen Leuchtgas-Luft- und Wasserstoff-Luft-Gemischen, die Zeiten bis zur Erreichung des Maximaldruckes wesentlich größer als bei diesen Gasen.

Diese Versuche, die mit Gasmengen bis zu 2,5 m³ durchgeführt wurden, zeigen übereinstimmend, daß die Brisanz der Verpuffung von Ammoniak-Luft-Gemischen — auch bei großen Gasmengen — sehr viel kleiner ist als diejenige bei Leuchtgas- oder Wasserstoff-Luft-Explosionen.

Diese Resultate werden bestätigt durch die rechnerische Ermittlung von Explosionsdruck und Brisanz. Auch vergleichende Versuche über die Explosionswirkung der drei Gasgemische, die zum Teil in Glasballons ausgeführt wurden, zum Teil in einem eisernen Kessel mit einem Bleideckel, der durch die Explosion mehr oder weniger stark deformiert oder zerrissen wurde, zeigten dasselbe Ergebnis. Die Kraft der explosiven Verbrennung ist bei Ammoniak-Luft-Gemischen erheblich geringer als die einander sehr ähnlichen Explosionswirkungen von Leuchtgas- und Wasserstoff-Luft-Gemischen. [A. 7.]

Über die Adsorption von Kresol an aktiver Kohle.

Von Dr.-Ing. L. PIATTI und Dr. O. SPRECKELSEN, Berlin.

(Eingeg. 24. Januar 1930.)

Aktive Kohle besitzt ein großes Adsorptionsvermögen für Gase und Dämpfe sowie für Stoffe, die in Flüssigkeiten gelöst sind. Über diese Erscheinung wurde in zahlreichen Arbeiten berichtet¹⁾.

Nach Herbst²⁾ beruht diese Adsorptionswirkung auf den Anziehungskräften der vorhandenen aktiven, frei zugänglich gelagerten und nicht abgesättigten Kohlenstoffmoleküle. Diese Kräfte hängen vom Schwingungszustand, dem atomaren Aufbau des Moleküls usw. ab. Auch O. Ruff³⁾ und E. Hohlfeld⁴⁾ nehmen an, daß die Adsorption an aktiver Kohle ein Sonderfall der chemischen Molekülkomplexbildung ist, bei dem die aktive Gruppe der Oberfläche die Rolle eines Zentralmoleküls spielt.

Bei der Adsorption der Dämpfe flüssiger organischer Verbindungen kommen allerdings nicht nur die Attraktionskräfte der aktiven Kohlenstoffmoleküle zur Geltung, sondern es tritt auch in den zahlreichen feinen Capillaren, die die aktive Kohle durchziehen, Kondensation ein⁵⁾.

¹⁾ Eingehende Literaturangaben siehe O. Kausch, Die aktive Kohle, Halle 1928.

²⁾ H. Herbst, Kolloid-Ztschr. 38, 314 [1926]; Biochem. Ztschr. 115, 204 [1921].

³⁾ O. Ruff, Kolloid-Ztschr. 36, 23 [1925].

⁴⁾ Dissertation, Breslau 1924.

⁵⁾ Vgl. E. Hückel, Adsorption u. Capillarkondensation, Leipzig 1928.

Die Adsorptionskonstante der aktiven Kohle wächst mit steigendem Molekulargewicht des Adsorptivs. Diese Gesetzmäßigkeit wird allerdings durch den Ultraporositätsabfall verdeckt. Letztere Erscheinung beruht darauf, daß bei dichten und wenig porösen Kohlen kleine Moleküle des Adsorptivs noch durch die feinen Poren zu den aktiven Kohlenstoffmolekülen gelangen können, während größere Moleküle mehr oder weniger zurückgehalten werden⁶⁾.

Die größere Aufnahmefähigkeit aktiver Kohle für die Dämpfe von Stoffen höheren Molekulargewichtes ist demnach sowohl eine Funktion der Größe der Restkraftfelder des Adsorbens und des Adsorptivs, als auch der starken Dampfdruckerniedrigung infolge der Capillarkräfte. Welchen Einfluß der Dampfdruck des adsorbierten Stoffes auf den Adsorptionsvorgang ausübt, zeigt der Vergleich der Beladungskurven der gleichen Kohle für verschiedene organische Flüssigkeiten. Beispielsweise nimmt die Gewichtseinheit aktiver Kohle entsprechend den Dampfdruckverhältnissen mehr Äthylalkohol als Äthyläther auf⁷⁾.

Je stärker jedoch ein Adsorptiv festgehalten wird, um so schwieriger ist es, den aufgenommenen Stoff wieder vom Adsorbens zu trennen. Um aktive Kohle

⁶⁾ H. Herbst, l. c.

⁷⁾ Siehe z. B. E. Berl u. K. Andreß, Ztschr. angew. Chem. 34, 369 u. 377 [1921].