

Tabelle 16.

Temp. 800°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,003 g
Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			reduziert N ₂ in cm ³	Verhältn. N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂		
275	1120	445	49	284	111		1 : 2,56
276	1090	400	72	246	82,4		1 : 3,00
277	1090	370	81,4	214	74,0		1 : 2,90
278	1090	400	91,0	228	76,0		1 : 3,00
279	1080	330	79,2	188	62,6		1 : 3,00
280	1080	330	82,5	188	59,4		1 : 3,16

Temp. 700°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,000 g
Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

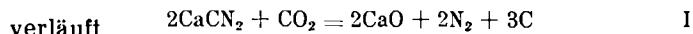
Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			reduziert N ₂ in cm ³	Verhältn. N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂		
281	820	200	141	46	20,2	18,2	1 : 2,52
282	820	210	164	34	12,2	10,2	1 : 3,34
283	820	210	170	29	10,9	8,9	1 : 3,26
284	800	210	170	29	10,9	8,9	1 : 3,26
285	800	210	178	21,4	10,1	8,1	1 : 2,64
286	800	210	181	19,7	8,82	6,82	1 : 2,88
287	800	210	187	15,7	7,35	5,35	1 : 2,94
288	820	69	19	35	15	14,2	1 : 2,32
289	320	85	52	24	9,0	8,2	1 : 2,92
290	320	88	49	29	10,0	9,2	1 : 3,16
291	320	85	49	26,2	9,8	9,0	1 : 2,92
292	320	85	59	19,0	7,0	6,2	1 : 3,06
293	320	89	60	21,6	8,0	7,2	1 : 2,92
294	320	84	61	16,6	6,4	5,6	1 : 2,96

der natürlichen Verunreinigung des Kalkstickstoffs. Durch einen Stichversuch konnte z. B. festgestellt werden, daß Eisen ein sehr guter Katalysator der Reaktion des Calciumcyanamids mit Kohlensäure ist, ohne jedoch, daß dabei eine Veränderung des N₂ : CO-Verhältnisses eintritt.

So ergeben auch die Versuche mit technischem Kalkstickstoff, daß die Reaktion der Kohlensäure mit Calciumcyanamid gegenüber den mit allen in Betracht kommenden Beimengungen an Kohlenstoff außerordentlich bevorzugt ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumcyanamid untersucht und in Bestätigung des Befundes von N. Caro festgestellt, daß bei Temperaturen von 500—1100° eine Reaktion nach der Gleichung

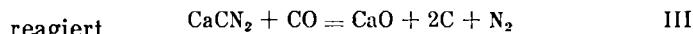


2. Es wurde weiter festgestellt, daß der frei werdende Kohlenstoff ebenfalls mit Kohlendioxyd reagiert, und zwar meist vollständig nach der Gleichung



Dagegen reagiert Ruß wie auch der Kohlenstoff des technischen Kalkstickstoffs mit Kohlendioxyd nur in dem Maße, wie nach Ablauf der Reaktion I Kohlendioxyd verfügbar ist; die Reaktion I ist stets bevorzugt.

3. Es wurde indirekt festgestellt, daß Calciumcyanamid und Kohlenoxyd, wie Rudolph für höhere Temperaturen gefunden hat, bis unter 1000° herab nach



reagiert.

4. Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, daß Kohlenstoff aus seinen Gemischen mit Calciumcyanamid nicht durch Behandlung mit Kohlendioxyd entfernt werden kann, ohne daß gleichzeitig das Calciumcyanamid unter Stickstoffabgabe in Calciumoxyd übergeht.

[A. 69.]

Über das Sauerstofferzeugungs-Verfahren eines neuen „chemischen“ Gasschutzgerätes.

Von Dr.-Ing. ALBERT HLOCH, Berlin.

(Eingeg. 27. Mai 1930.)

„Chemische“ Sauerstoff-Gasschutzgeräte, auch Isolier- oder Kreislaufgeräte genannt, erzeugen für den in einer von der Außenluft abgeschlossenen, künstlich geschaffenen Atmosphäre atmenden Geräteträger Sauerstoff mit Hilfe chemischer Reaktionen, die im Gerät während des Gebrauchs ablaufen. Auf diese Weise versucht man, die bisherige Verwendung des in Hochdruckflaschen auf 150 at komprimierten Sauerstoffs sowie der hierdurch erforderlichen Hochdruckleitungen und Druckminderventile, die die Sauerstoff-Gasschutzgeräte zu schweren und empfindlichen Apparaten machen, zu umgehen. Durch Vermeidung der Preßsauerstoffverwendung würde man nicht nur eine sehr wesentliche Gewichtsverminderung des Gerätes erzielen, sondern auch der Sorge um den Ersatz der geleerten Sauerstoffflaschen, die besonders für manche Gegenden und Zwecke, z. B. militärische, die Verwendung von Isoliergeräten erschwert, entbunden sein. Bei dem beschränkten Schutzbereich, den die seit dem Kriege unter der Bezeichnung „Gasmaske“ allgemein bekannt gewordenen Filtergeräte aufweisen, ist eine Vereinfachung der vollkommenen Schutz gewährenden Isoliergeräte von praktischem Interesse.

Die bisher in den Handel gebrachten „chemischen“ Sauerstoff-Gasschutzgeräte entsprachen aber nicht den Erwartungen. Als Sauerstoff abgebende Substanzen wurden Alkalisuperoxyde verwendet, über die die ausgeatmete Luft geführt wurde, so daß die darin enthaltenen Kohlensäure- und Wasserdampfmengen gebunden, während gleichzeitig Sauerstoff in Freiheit ge-

setzt wurde. Nach dieser Regeneration gelangte die Atemluft erneut zur Einatmung. So bestechend dieser zuerst von Bamberger und Böck¹⁾ gemachte Vorschlag für ein „chemisches Gegenstück“ zur menschlichen Lunge ist, zeigten sich doch bei seiner Verwirklichung erhebliche Schwierigkeiten: Die Temperatur der Einatmungsluft war infolge der freiwerdenden Reaktionswärme zu hoch (über 60°); infolge Quellens und Sinterns setzte das gekörnte Alkalisuperoxyd dem Durchtritt der Atemluft einen mit fortschreitendem Gebrauch größeren Widerstand entgegen, der das zulässige Maß weit überschritt (160 mm W.-S.); da das Superoxyd erst bei etwas erhöhter Temperatur genügend rasch mit der Ausatmungsluft reagiert („anspringt“), verstreicht bei Inbetriebsetzung des Gerätes eine gewisse Zeit („Anatmungsperiode“, 2–5 min), während welcher das Gerät noch nicht die erforderliche Sauerstoffmenge abgibt. Durch besondere Zubereitung der Alkalisuperoxyde (Zufügung von Katalysatoren, Einführung von 6% Wasser) erstrebte man eine Beseitigung dieser Nachteile, die jedoch mit einer durch das Hydratwasser bedingten Verringerung der Lagerbeständigkeit zu teuer erkaufte²⁾.

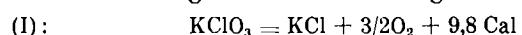
Im Gegensatz zu diesen Sauerstoff-Gasschutzgeräten beruht die Sauerstofferzeugung eines vor kur-

¹⁾ M. Bamberger u. Fr. Böck, Ztschr. angew. Chem. 17, 1426 [1904].

²⁾ G. Stampf u. E. Horn, Ztschr. angew. Chem. 42, 776 [1929].

zem in die Öffentlichkeit gebrachten neuen Gerätes³⁾ auf der thermischen Zersetzung von Alkalichloraten. Sie ist also unabhängig von der Atemtätigkeit, im Gegensatz zu den Alkalisuperoxydgeräten, in denen sie durch die Atmung geregelt werden soll. Für die Kohlensäurebeseitigung muß genau wie bei den Preßsauerstoffgeräten mit Hilfe der sogenannten „Kalipatrone“, in denen die ausgeatmete Luft über gekörntes Äznatron streicht, gesorgt und damit auf die gleichzeitige Sauerstoffentwicklung und Kohlensäurebindung in einer Reaktion verzichtet werden, die während der 25jährigen Entwicklungszeit nicht den Nachweis ihrer Anwendbarkeit für die Gasschutz-Apparatechnik erbringen konnte.

Bedingung für die Anwendung der Sauerstofferzeugung in Gasschutzgeräten durch thermische Zerlegung von Chloraten gemäß der Gleichung



ist ihre Regelbarkeit, denn eine plötzliche, nicht dosierbare Erzeugung des gesamten, für eine bestimmte Zeit erforderlichen Sauerstoffs, wie es bereits für Gasschutzgeräte vorgeschlagen wurde, macht die Aufspeicherung des Sauerstoffs erforderlich. Diese kann entweder fast drucklos in gasdichten Behältern, z. B. Gummisäcken, erfolgen, die aber infolge ihres übergroßen Volumens (für zweistündige Gebrauchsduer müßte ihr Fassungsvermögen 300 l betragen) für freitragende Gasschutzgeräte unmöglich sind, oder unter Druck in starkwandigen, schweren Gefäßen, wobei Druckminderventile für die Sauerstoffentnahme vorgesehen werden müssen. Beides soll aber gerade vermieden werden.

Es muß also vor allem die Sauerstoffbelieferung so geregelt werden, daß der Sauerstoffbedarf des Geräteträgers bei leichter und schwerer Arbeitsleistung gedeckt wird. Nach den von dem Ausschuß für das Grubenrettungswesen in Preußen herausgegebenen Richtlinien für die Anforderungen, die an Gasschutzgeräte für den Bergbau zu stellen sind, sollen die Geräte einen mittleren Sauerstoffverbrauch von 1,3 l/min decken, was einer Marschleistung von 6 km/h entspricht. Daneben müssen Spitzenleistungen von mindestens 1 min und höchstens 5 min Dauer möglich sein, in denen ein Sauerstoffbedarf von 3 l/min gedeckt werden muß. Bei dem neuen Gerät wurde eine Sauerstoffentwicklung aus Chloraten von 2,5 l/min angestrebt, die das Sauerstoffbedürfnis für mittlere und schwere Arbeitsleistungen vollständig deckt. Bei den Spitzenleistungen mit einem Sauerstoffbedarf von 3 l/min entnimmt der Geräteträger den Rest aus dem in den Atemstromkreis geschalteten Atembeutel, der einen Inhalt von 7 l besitzt und bei Inbetriebsetzung des Gerätes durch Mehrproduktion mit Sauerstoff aufgefüllt wird. Aus diesem würden somit innerhalb der fünfminütlichen Höchstdauer der Spitzenleistung 2,5 l Sauerstoff entnommen werden und nach dieser Entnahme noch immer etwa 4 l Sauerstoff zur Verfügung stehen.

Der konstante Sauerstoffstrom von 2,5 l/min wird dadurch erreicht, daß man in der Minute nur die entsprechende Menge Chlorate zerfallen läßt. Dies geschieht einmal dadurch, daß die Chlorate und Perchlorate in Form eines Stabes gebracht werden, an dessen einem Ende die Reaktion durch anfängliche Wärmezufuhr eingeleitet wird. Die bei dem Zerfall gemäß Formel I freiwerdende Wärme, die durch die Oxydationswärme zugesetzter oxydabler Körper (z. B. Metalle) noch erhöht werden kann,

bringt die zunächstliegenden Schichten weiter zum Zerfall. Auf diese Weise pflanzt sich die Reaktion selbsttätig durch die ganze Stablänge fort. Die bei fortschreitendem Verlauf der exothermen Reaktion sich summierenden Wärmemengen bewirken aber eine progressive Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit, machen also eine konstante Sauerstoffabgabe unmöglich und können unter Unständen einen explosivartigen Verlauf veranlassen. Dies wird verhindert durch den Zusatz von Verbindungen, die eine neben der exothermen Hauptreaktion einhergehende und durch diese ausgelöste endotherme Änderung erfahren, z. B. schmelzen, verdampfen, sich zersetzen oder mit anderen Verbindungen unter Wärmeverbrauch reagieren. Auf diese Weise gelingt es, einen für den vorliegenden Zweck hinreichend konstanten, dosierbaren Sauerstoffstrom zu erzeugen (Abb. 1). Es ist sogar eine willkürliche Erhöhung

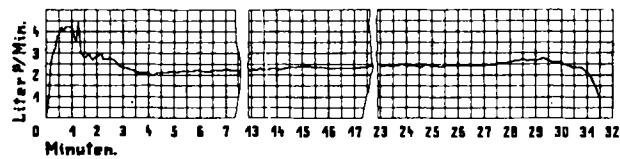


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffentwicklung aus dem Naszogen-Halbstunden-Brikett.

oder Verminderung des Stromes möglich; so z. B. ist während der ersten zwei bis drei Minuten nach der durch Schlagzündung erfolgten Initiierung der Sauerstoffentwicklung eine Erhöhung der Abgabe bis auf 6 l pro Minute vorgesehen, um den Atembeutel des Gasschutzgerätes aufzufüllen und das Gerät mit Sauerstoff auszuspülen. Aus diesem Grunde ist keine „Anatmungsperiode“ wie bei den Superoxydgeräten erforderlich, der Apparat ist vielmehr sofort betriebsfertig, was in fast allen Fällen von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Für die sichere Fortpflanzung der Reaktion ist es erforderlich, die Zersetzungstemperatur der Chlorate, die durch Katalysatoren auf etwa 300° herabgedrückt wird, aufrechtzuerhalten, was durch Abstimmung der zugesetzten exothermen und endothermen Verbindungen sowie Anordnung von Wärmeschutzhüllen erreicht wird. Versuche bei tiefen Temperaturen (-42°) erwiesen, daß die Sauerstoffproduktion durch Abkühlung nicht unterbrochen wird, während die Superoxydgeräte bei wenigen Gradern unter 0° versagen. Deshalb kann das Naszogenverfahren auch für die Sauerstoffversorgung in Wassertauchgeräten und in Höhenatmungsgeräten für Flieger verwendet werden.

Die Wirkungsweise eines derartigen Gasschutzgerätes für eine einstündige Benutzungsduer kann aus Abb. 2 ersehen werden. Die ausgeatmete Luft gelangt über den rechten Falten- schlauch und das Ausatmungsventil in die Kohlensäureadsorptionspatrone. Der im „O₂-Entwickler“ erzeugte Sauerstoff strömt nach Passieren des aus einer keramischen Filterkerze bestehenden Filters, das mitgerissene Staubteilchen (in der Hauptsache KCl) zurückhält, kontinuierlich in einer Menge von 2,5 l/min hinter dem Ausatmungsventil in den Atemstromkreis und wird mit der ausgeatmeten Luft über die Kohlensäureadsorptionspatrone geführt, wo er von Verunreinigungen, in der Hauptsache von 0,2–0,5% CO₂, befreit wird. Die regenerierte Atemluft strömt nach Passieren

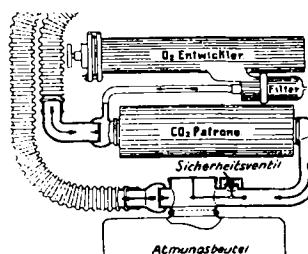


Abb. 2. Schema eines Naszogen-Gasschutzgerätes.

³⁾ Unter dem Warenzeichen „Naszogen“ von der Inhabad-G. m. b. H., Berlin.

der Kohlensäureadsorptionspatrone in den etwa 7 l fassenden Atembeutel, der zum Auffangen der Atemstöße und zur Aufnahme einer gewissen Sauerstoffreserve für die Spitzeneistung dient. Durch das Einatmungsventil und den linken Faltenschlauch gelangt die Luft zur Einatmung. Nicht verbrauchter Sauerstoff entweicht durch das mit einer Membran über einen Hebel automatisch betätigtes Sicherheitsventil.

Wichtig ist die niedrige Temperatur der Einatmungsluft. Die Bindung der Ausatmungsprodukte in der Kalipatrone erzeugt bei einer Marschleistung von 7 km/h etwa 126 Calorien, welche die die Patrone verlassende Luft bis auf 120° erwärmen. Auf dem Wege bis zum Munde muß diese Temperatur auf unter 50° gebracht werden. Bei „chemischen“ Isoliergeräten kommt zu dieser Wärme noch die durch die Sauerstofferzeugung hervorgerufene. Durch Verwendung von Natriumsperoxyd entstehen z. B. bei der oben zugrunde gelegten Arbeitsleistung über 400 Calorien, die die Atemluft derart erwärmen, daß ihre Abkühlung auf dem bei Pendelatmung sehr kurzen Wege zum Munde bisher unüberwindbare Schwierigkeiten macht.

Bei der Sauerstoffentwicklung aus Chloraten entstehen etwa 130 Calorien pro Stunde, die aber für die Erwärmung der Atemluft von geringem Einfluß sind. Es besteht insofern ein wesentlicher Unterschied gegenüber den oben beschriebenen Wärmequellen, als diese im

Atemstromkreis selbst liegen, während jene außerhalb desselben angeordnet ist. Für die Erwärmung der Einatmungsluft kommt also nur die Wärmemenge in Frage, die von den dem Atemstromkreis zuströmenden Sauerstoff (2,5 l/min) mitgenommen werden, und das sind bei der geringen Wärmekapazität der Gase nur etwa zwei bis drei Calorien, die also gegenüber den durch die Bindung der Ausatmungsprodukte entwickelten fast vernachlässigt werden können.

Man hat also hier den bei Isoliergeräten für ideal angesehenen Weg vermieden, durch den Kohlensäure- und Wassergehalt der Ausatmungsluft, der als Maßstab für den Sauerstoffbedarf gilt, die Sauerstoffproduktion im Gerät diesem Maßstab gemäß zu regeln. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die einer Verwirklichung entgegenstehen, ergeht aber aus physiologischen Erwägungen, daß die Aufgabe falsch gestellt ist. Denn die z. B. vom Körper bei Arbeitssteigerung erzeugte erhöhte Kohlensäure- und Wassermenge produziert erst nachträglich die vom Körper schon vorher benötigte Sauerstoffmenge. In der Weiterentwicklung des Superoxydpräparates hat man dem auch Rechnung getragen, indem man das Natriumsperoxyd teilweise hydratisierte. Dadurch erfolgt die Sauerstoffentwicklung aber auch unter dem Einfluß von Wärme, also nicht mehr allein abhängig von der Kohlensäure- und Wassermenge der Luft. [A. 75.]

Über die Rolle der „Bewegung“ im System Metall-Salpetersäure.

Von Prof. Dr. E. Abel, Wien.

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 9. Juli 1930.)

In der Literatur¹⁾ begegnet man mehrfach dem Hinweise, daß beim Zusammenbestehen von Metall und Salpetersäure die — sei es beabsichtigte, sei es unbeabsichtigte — Einwirkung der letzteren auf das Metall in bewegtem System weniger intensiv ist als in ruhendem, wobei nicht verfehlt wird, das Überraschende dieser Erscheinung zu betonen; in der Tat sollte man nach aller Analogie gerade das Gegenteil erwarten, wie hier wohl nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht.

Vorliegende Notiz bezweckt, eine, wie mir scheint, sehr einfache Deutung dieses Verhaltens von Salpetersäure zu geben, und zwar an Hand der von mir²⁾ im Verein mit meinen Mitarbeitern entwickelten Theorie der Kinetik der Oxydation durch Salpetersäure³⁾. Diese geht nach einem wohl sehr durchsichtigen Mechanismus so vor sich, daß — bei sonst gleichen Bedingungen — alle Momente, die der intermediären Bildung der maßgeblichen Zwischenverbindung Salpetrigsäure günstig sind, oxydationsfördernd, alle Momente, die

dieser Bildung ungünstig, also günstig der Salpetrigsäurezersetzung sind, oxydationshemmend wirken. Zu diesen letzteren zählt Bewegung (der Flüssigkeit oder des Metalls). Denn die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure ist, wie wir gefunden haben, überraschender, aber im Verfolg des Reaktionsmechanismus durchaus einleuchtenderweise in hohem Maße abhängig vom Gehalte des Substrats (der Salpetersäure) gerade an jenem Stoffe, der das Produkt der Salpetersäureeinwirkung ist, nämlich vom Gehalte an Stickoxyd (NO), das zudem sehr stark zu Übersättigung neigt; und zwar wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit mit abnehmendem NO-Gehalt.

Solcher Anreicherung an NO wirkt notwendigerweise Bewegung entgegen, also fördert Bewegung die Salpetrigsäurezersetzung, bremst die Oxydierbarkeit durch HNO₃, hemmt mithin den Salpetersäureangriff auf Metall. Ruhe hat den gegenläufigen Effekt: sie läßt NO anreichern, wirkt daher im Sinne einer HNO₃-Stabilisierung, die ihrerseits die Oxydierbarkeit mittels HNO₃ begünstigt, also den Salpetersäureangriff auf Metall beschleunigt.

Man kann auch so sagen: Bewegung schädigt, Ruhe fördert die positiv-autokatalytische Funktion des Stickoxyds bei Oxydation mittels Salpetersäure. So sieht denn die Theorie in der Tat voraus, daß es zweckmäßig ist, das System Metall-Salpetersäure in Bewegung oder aber in Ruhe zu halten, je nachdem vor Oxydation geschützt oder aber Oxydation herbeigeführt werden soll⁴⁾. [A. 84.]

¹⁾ Vgl. z. B. aus jüngster Zeit M. P. A., Lautwerk: „Über die Einwirkung ruhender und bewegter Salpetersäure auf Aluminiumblech, Siluminblech und Ferrosilicium“, Hauszeitschr. der V. A. W. und der Erftwerk A.-G. für Aluminium, Mai 1930.

²⁾ E. Abel (mit H. Schmid, S. Babad, J. Weiß u. E. Römer), Ztschr. physikal. Chem. 132, 55 [1928]; 131, 279 [1928]; 136, 135, 419, 430 [1928]; 147, 69 [1930]; 148, 337 [1930].

³⁾ Eine von obiger Deutung abweichende Erklärung für einen speziellen Fall (M. Drapier, Compt. rend. Acad. Sciences 158, 338 [1914]) gibt A. Klemenc, Ztschr. Elektrochem. 32, 150 [1926].

⁴⁾ Dieses Ergebnis vermag auch in technologischer Richtung Bedeutung zu erlangen; vgl. E. Abel, Österr. Pat. 117 836.