

2000
1899/1572

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu **München.**

1899. Heft I.

München.

Verlag der k. Akademie.

1899.

In Commission des G. Franz'schen Verlage (J. Roth).

Ueber Vorgänge bei Verbrennung in flüssiger Luft.

Von Carl Linde.

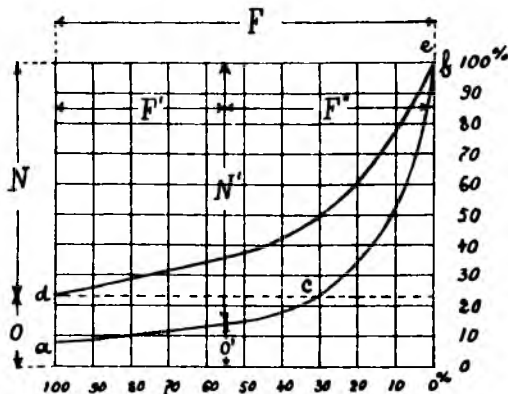
(Eingelaufen 30. März.)

Es ist schon durch die Forscher, welche zuerst die Vorgänge bei der Verflüssigung atmosphärischer Luft und die Eigenschaften der verflüssigten Luft untersucht haben, die Thatsache festgestellt worden, dass der Stickstoff und der Sauerstoff der Atmosphäre sich gleichzeitig condensiren, dass also eine Flüssigkeit, welche durch Berührung atmosphärischer Luft mit Gefässwandungen von genügend tiefer Temperatur gewonnen wird, dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie die Atmosphäre, dass aber in dieser Zusammensetzung eine Aenderung eintritt, sobald die Verdampfung beginnt, und zwar in dem Sinne, dass der Stickstoff in relativ grösserer Menge verdampft, als der Sauerstoff, so dass die Flüssigkeit um so sauerstoffreicher wird, je weiter die Verdampfung fortgeschritten ist.

Messende Versuche ergaben, dass diese Aenderung unter atmosphärischem Drucke ungefähr in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise erfolgt. Zeigen die Grössen O und N das anfängliche Gewichtsverhältniss von Sauerstoff und Stickstoff in der Flüssigkeitsmenge F an, so stellen O' und N' das jeweilige Verhältniss in dem entweichenden Gasgemische dar, nachdem die Flüssigkeitsmenge F' verdampft ist. Die Curve $a\ b$ lässt also erkennen, wie die (anfänglich etwa 92% Stickstoff und 8% Sauerstoff enthaltenden) Verdampfungsproducte bei c die Zusammensetzung der Atmosphäre erreichen und von da an sauer-

stoffreicher werden. Die Grössen der Flächen über der Curve $a b$ von der Länge F' und F'' stellen die jeweiligen verdampften bzw. noch in der Flüssigkeit enthaltenen Stickstoffmengen dar, ebenso die unter der Curve $a b$ liegenden Flächen die Sauerstoffmengen. Das jeweilige Verhältniss der letzteren zu den ersteren ist in der Curve $d e$ veranschaulicht. Im Punkte c , wo die Verdampfungsproducte gerade die Zusammensetzung der Atmosphäre zeigen, sind die Flächen über und unter der Curve einander nahezu gleich, die Flüssigkeit enthält also ungefähr gleiche Mengen von Sauerstoff und Stickstoff. Es sind bis dahin nahezu 81% des ursprünglich vorhandenen Stickstoffes,

Fig. 1.



35% des Sauerstoffes und 70% der ganzen Flüssigkeitsmenge verdampft.

Bei geringerem Drucke (Verdampfung in vacuo) findet die Trennung der Gase in schnellerem Tempo statt, d. h. die entweichenden Verdampfungsproducte enthalten mehr Stickstoff, als die Fig. 1 zeigt. Unter höherem Drucke ist das umgekehrte der Fall, obwohl die Sättigungstemperaturen der beiden Gase bei höherem Drucke auseinanderdrücken.

Im Zusammenhange mit dieser fractionirten Verdampfung fanden die oben erwähnten Forscher, dass ein glimmender

Spahn bei Annäherung an die Oberfläche einer solchen Flüssigkeit in einem Gefässe erlischt, so lange die Verdampfungsproducte vorwiegend Stickstoff enthalten, dass aber bei entsprechend vorgeschrittener Verdampfung der Spahn aufflammt und nach Eintauchen in die nunmehr sauerstoffreiche Flüssigkeit lebhaft verbrennt.

Mischt man brennbare Substanzen (z. B. pulverisirte Kohle) so mit einer derartigen Flüssigkeit, dass eine sehr grosse Berührungsoberfläche hergestellt ist, so findet nach einer Entzündung die Verbrennung ungefähr mit derselben Lebhaftigkeit und Schnelligkeit statt, wie bei gewöhnlichem Schwarzpulver und es erfolgt, wie bei solchem Pulver, eine Explosion, wenn die Zündung mit einem Initialstosse (durch eine Kapsel) verbunden ist.

War schon diese Erscheinung mit Rücksicht auf die tiefen Temperaturen eines solchen Gemisches merkwürdig (bei welchen jede chemische Reaction aufhört), so ist dies in weit höherem Maasse der Fall bezüglich der neuerdings gefundenen weitergehenden Wirkung, von welcher ich hier berichten will.

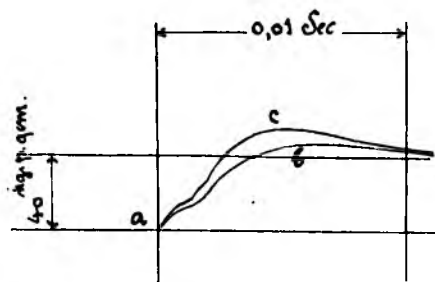
Die ausserordentliche Geschwindigkeit, mit welcher sich bei den modernen Sprengmitteln die gesammte Wärmezustandsänderung vollzieht und welche in Gemeinschaft mit sehr grosser volumetrischer Differenz im Anfang- und End-Zustande einem Sprengmittel die Eigenschaft der Brisanz verleiht, wird vielfach angesehen als die Wirkung des Zerfalles chemischer Verbindungen, bei welchem Gase (insbesondere Sauerstoff) in statu nascendi in Action treten. Mit dieser Auffassung steht die Thatsache nicht in Uebereinstimmung, dass gewisse Mischungen fester und flüssiger oxydirbarer Substanzen in sauerstoffreicher Flüssigkeit mit solcher Geschwindigkeit vollkommen verbrennen, dass sie sich als Sprengstoffe von allerhöchster Brisanz darstellen.

Lässt man z. B. Petroleum durch einen Körper von grosser Aufsaugefähigkeit (wie Kieselguhr oder Korkkohlepulver) so weit aufsaugen, dass derselbe weiterhin ein ausreichendes Quantum von flüssigem Sauerstoffe aufnehmen kann, so detonirt

ein solches Gemisch freiliegend bei jeder Zündung. Patronen, welche damit gefüllt waren, übertrugen die Detonation auf andere 25 cm entfernt liegende, während Sprenggelatine (das brisanteste unter den in der Sprengtechnik verwendeten Sprengmitteln) nur auf 15 cm übertrug.

Ueber die Schnelligkeit der Verbrennung und über die volumetrische Wirkung derselben geben Versuche einen theilweise ziffermässigen Aufschluss, welche in einem sogenannten Brisanzmesser (in der Sprengstoff-Versuchstation zu Schleichbusch) gemacht worden sind. In einem Hohlkörper aus Stahl (bei 20 Liter Rauminhalt) werden Sprengstoffpatronen verschiedener Art durch Knallquecksilberkapseln zur Detonation gebracht. Die hierbei entstehende Druckerhöhung wird durch einen „Indicator“ (vermittels eines federbelasteten und seine Bewegung auf einen Schreibstift übertragenden Kölbchens) auf einer mit Papier bespannten Trommel aufgezeichnet, welche mit einer Umfangs-Geschwindigkeit von ungefähr 330 cm per Secunde rotirt, so dass einem Centimeter ungefähr 0,003 Secunde entspricht. Der Weg vom Beginn der Drucksteigerung bis zu ihrem Ende (bis zum Gipfel der aufgezeichneten Druckcurve)

Fig. 2.



würde die Dauer der entsprechenden Wärmezustandsänderung ohne weiters darstellen, wenn nicht die Trägheit von Kolben und Feder eine Verzögerung bewirkten. Absolute Zeitmessungen werden also für die Verbrennungs-Dauer nicht erzielt, wohl aber relative in Bezug auf die

verschiedenen Sprengstoffe. Unter den bis dahin untersuchten nahm die Sprenggelatine die erste Stelle ein. Bei Anwendung von Gemischen aus Petroleum (und Kieselguhr) mit sauerstoffreicher Flüssigkeit wurden nun aber Druckcurven erzielt, welche

hinsichtlich der Verbrennungsdauer und der volumetrischen Wirkung die Sprenggelatine noch übertrafen. In Fig. 2 zeigt *ab* eine Druckcurve, welche mit 85 g Sprenggelatine, *ac* eine solche, welche mit einem Gemische von 17 g Petroleum und 62 g Flüssigkeit (schätzungsweise 80% Sauerstoff und 20% Stickstoff) mit 17 g Kieselguhr in 9 g Papier erzielt wurde.

Es scheint hiernach, dass die Verbrennung eines solchen Gemisches trotz seiner Temperatur von weniger als -180°C . schneller erfolgt, als irgend eine bisher bekannte Verbrennung von festen oder flüssigen Substanzen.