Eidgenössische Materialprüfungsanstalt E. T. H., Zürich
Laboratoire fédéral d'essai des matériaux, annexé à l'Ecole polytechnique à Zurich

Bericht Nr. 54

Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens

Zürich — 1931

Eidgenössische Materialprüfungsanstalt E. T. H., Zürich
Laboratoire fédéral d'essai des matériaux, annexé à l'Ecole polytechnique à Zurich

Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens

Von

P. Schläpfer und M. Brunner

Mitteilung aus der Abteilung für technische Chemie und Brennstoffe
der E. M. P. A. und dem Laboratorium für Physikalische Chemie und
Elektrochemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Separatabdruck

aus dem Bericht über den Zehnten Internationalen
Kongress für Acetylen, autogene Schweissung und
verwandte Industrien in Zürich 1930

Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens.

Von P. Schläpfer und M. Brunner. *)

Mitteilung aus der Abteilung für technische Chemie und Brennstoffe
der E. M. P. A. und dem Laboratorium für Physikalische Chemie
und Elektrochemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Einleitung.

Die Kenntnis des Verhaltens des Acetylens bei höheren Temperaturen ist von Wichtigkeit für die gesamte Acetylenteknik, insbesondere für die Konstruktion der Acetylenentwickler, bei der Kompression zur Herstellung gelösten Acetylens, sowie auch bei seiner chemischen Verwendung (Synthesen usw.).

In erster Linie ist es das Gefahrmoment, das Veranlassung gibt, die Bedingungen festzulegen, unter denen das Acetylen in seiner Eigenschaft als endotherme Verbindung explosionsartig in seine Elemente zerfällt, und auch die Faktoren zu ergründen, durch welche ein solcher gefährlicher Zerfall eingeleitet werden kann; die ausgedehnte Verwendung des Acetylens bei wichtigen Synthesen erfordert ebenfalls eine genaue Kenntnis seines thermischen Verhaltens.

Der eine von uns legte dem Präsidenten der Association Générale du Carbone, Herrn A. Gandillon in Genf, ein Programm für die systematische Durchführung einschlägiger Untersuchungen vor mit der Bitte, die geplanten Forschungsarbeiten durch finanzielle Beihilfe fördern zu helfen. Er fand volles Verständnis, und durch die Gewährung von Mitteln konn-

ten die Arbeiten im Mai 1929 in Angriff genommen werden. Sie sind noch nicht völlig abgeschlossen; gegenwärtig sind wir z. B. damit beschäftigt, die Geschwindigkeit des «explosiven» Selbstzerfalles ¹⁾ unter bestimmten Bedingungen messend zu verfolgen. Wir möchten an dieser Stelle Herrn A. Gandillon und der Association Générale du Carbone für das Verständnis, das sie unsern Arbeiten entgegenbrachten, herzlich danken.

Im ersten Teile der vorliegenden Arbeit wurde an Hand einer statischen Versuchsmethode die jedem explosiven Selbstzerfall vorausgehende Polymerisation von reinem Acetylen in Pyrex- und Quarzglasgefässen studiert.

Auf Grund von Gasanalysen und der zeitlichen Verfolgung des Druckabfalles konnte die Polymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen, die sich bis ins Gebiet des explosiven Selbstzerfalles erstrecken, bestimmt und der Einfluss einiger Katalysatoren untersucht werden.

Unter bestimmten Bedingungen folgt der Polymerisation ein äusserst rasch verlaufender stürmischer Selbstzerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff, der in der Regel den Charakter

*) Erweiterte Wiedergabe des von Prof. Dr. P. Schläpfer anlässlich des J. A. K. in Zürich gehaltenen Vortrages. Siehe auch Helvetica Chimica Acta 13, 1125 (1930).

¹⁾ Unter «explosivem» Selbstzerfall verstehen wir das Analogon zur Selbstentzündung. Er trägt in der Regel den Charakter einer *Verpuffung*, ist also eigentlich nicht explosiv; er kann aber unter bestimmten Bedingungen in eine Explosion übergehen.

Die *Temperatur des explosiven Zerfalles* kann als diejenige Temperatur definiert werden, bis zu der das

Gas adiabatisch erhitzt werden muss (ohne Katalysatoren), um Verpuffung oder Explosion herbeizuführen. Beim experimentellen Studium solcher Vorgänge ist natürlich adiabatische Erwärmung nicht durchzuführen, und man muss sich mit möglichst schnellem Anheizen der Gase begnügen.

Unter *explosivem Zerfall* des Acetylens wird im Sprachgebrauch und in der Literatur der durch lokale Erhitzung (elektrischer Funke, glühender Platindraht usw.) eingeleitete Zerfall des Acetylens verstanden, der sich als Verpuffung oder Explosion durch die ganze übrige Gasmasse fortpflanzt.

einer harmlosen Verpuffung aufweist, unter ungünstigen Verhältnissen aber in eine gefährliche Explosion übergehen kann. Der Temperatur- und Druckbereich, innerhalb dessen diese explosionsähnliche, unter beträchtlicher Wärme- und Druckentwicklung vor sich gehende Reaktion eintritt, wurde genau festgelegt. Dieser thermische Selbstzerfall ist wohl zu unterscheiden vom explosiven Zerfall, wie er durch lokale Erhitzung bei genügend hohen Drucken schon bei gewöhnlichen Temperaturen eingeleitet werden kann.

fässen aus Pyrex- oder Quarzglas, selbst auf die Gefahr hin, dadurch weniger den Verhältnissen der Technik nahezukommen. Aus besonderen Versuchen ging nämlich hervor, dass Pyrex- und Quarzglas die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflussen. Die Reaktion verläuft also in Gefässen aus diesem Material in homogener Phase. Bekanntlich können Metalle sowohl die Polymerisation als auch den Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen katalysieren. Durch die Ab-

Fig. 1.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der betriebstechnisch wichtigen Frage, inwieweit die im technischen Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen (Wasserdampf, Phosphor-, Schwefel- und Siliciumwasserstoff, Ammoniak usw.) sowie auch Luft bzw. Sauerstoff die Grenzen des explosiven Selbstzerfalles beeinflussen.

Versuchsordnung.

Um schon von Anfang an eindeutige und möglichst durchsichtige Resultate zu erhalten, schien es uns zweckmässig, die Versuche nicht in Metallrohren durchzuführen, sondern in Ge-

scheidung von Polymerisationsprodukten oder Russ werden sowohl die katalytischen Verhältnisse als auch der Betrag der Ableitung der Reaktionswärme verändert. Es war daher zweckmässig, das thermische Verhalten des Acetylen in Gefässen zu untersuchen, die aus einem Material bestanden, das keinerlei Wirkung auf die Polymerisation oder den Selbstzerfall ausübt, und durch Zusatz verschiedener Stoffe die spezifisch katalytische Wirksamkeit des betreffenden Stoffes in gut reproduzierbaren Versuchen zu studieren. Von besonderem Vorteil ist dabei, dass der Katalysator in bekannten Mengen, mit bestimmter Oberfläche

und katalytischer Wirksamkeit zugegeben werden kann.

Natürlich war durch die Wahl von Glas als Gefäßsmaterial das Druckintervall, über das die Versuche ausgedehnt werden konnten, relativ eng. Mehr als 3 Atm. wurden nicht angewandt. Beim explosiven Zerfall steigert sich dieser Druck infolge der hohen Wärmetönung noch sehr stark (bei adiabatischer Erwärmung um etwa das 10- bis 11fache).

Die Reaktionsgefäße aus Pyrex- und Quarzglas waren daher starkwandig und klein; sie fassten $8,5 \pm 0,05 \text{ cm}^3$, wiesen eine Länge von etwa 7 cm und eine innere Weite von 1,5 cm, das etwa 7 cm lange Ansatzrohr, durch welches das Acetylen eingeleitet wurde, eine solche von 5 mm auf. Zu jedem einzelnen Versuche wurden sorgfältig gereinigte Gefäße verwendet.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Sie ist ähnlich derjenigen, wie sie zur Bestimmung von Selbstzündtemperaturen schon von verschiedenen Forschern mit Erfolg angewandt wurde²⁾. Sie besteht darin, dass man das Gas von bestimmtem Druck aus einem Behälter *G* plötzlich in das auf bestimmte Temperatur erhitze evakuierte Reaktionsgefäß *R* strömen lässt und den Ausgleichsdruck am Manometer *M* sofort beobachtet.

Das Acetylen wurde einer Dissous-Flasche³⁾ entnommen, zur Befreiung von Aceton über aktive Kohle, die häufig regeneriert wurde, und zur Trocknung über Calciumchlorid geleitet. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Eine Bestimmung durch Absorption mit alkalischer Quecksilber (II) cyanid-Lösung ergab einen Reinheitsgrad von 99%.

Der Ofen *A* bestand aus einem dicken, gegen Wärmeabgabe gut geschützten, elektrisch geheizten Eisenblock mit einer weiten Bohrung für das Reaktionsgefäß und einer engen für das Thermometer.

Die Temperatur wurde mit einem Quarz-Platin-Widerstandsthermometer von *Heraeus*, das zuvor auf Grund der Erstarrungspunkte

²⁾ Vgl. *White und Price*, Soc. 115, 1462 (1919). *A. B. Sagulin*, Z. physikal. Ch. [B], 1, 275 (1928).

³⁾ Für die lebenswürdige Ueberlassung dieser Flasche sprechen wir der Direktion der *Carba A.-G.*, Zürich, unseren verbindlichsten Dank aus.

von Zinn, Cadmium, Zink und Antimon geeicht wurde, auf etwa $0,5^\circ$ genau bestimmt.

Das Manometer wurde mit einem grossen Quecksilbermanometer empirisch geeicht; es umfasste einen Druckbereich von 200—3000 mm Hg und höher.

Zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurden Kolben verwendet, die ein Kapillaransatzrohr mit Kapillarrhahn trugen. Der Kolben wurde zuerst am Hochvakuum evakuiert, dann mit einer bekannten Menge Acetylen gefüllt und unter Einhalten konstanten Volumens die Druckänderung an einem Quecksilbermanometer (an einem seitlichen kapillaren Ansatzrohr mit Marke angebrachten Schlauch mit Niveaugefäß, mit Quecksilber gefüllt) beobachtet. Nach einer bestimmten Zeit wird das Reaktionsgefäß herausgenommen, abgeschreckt und der Druck der Reaktionsgase bei Zimmertemperatur bestimmt. Dann wird ein bekannter Bruchteil der Gase mit Quecksilber in eine gasanalytische Apparatur⁴⁾ übergeführt und mit alkalischer Quecksilber (II) cyanid-Lösung der Gehalt an unverändertem Acetylen bestimmt. Bei vielen, mehr qualitativen Versuchen wurde der Druckabfall mit dem in Fig. 1 dargestellten Manometer verfolgt. Allerdings strömte, da sich der Druck im Reaktionsgefäß ständig vermindert, ein schwer zu bestimmender Teil des im Manometer befindlichen Acetylens ins Reaktionsgefäß, so dass die Ausgangsacetylenmenge nicht genau bekannt ist. Bei mehr vergleichenden Versuchen stört dieser Uebelstand indessen wenig.

Die Bestimmung der Grenzen des explosiven Selbstzerfalls wurde folgendermassen durchgeführt: Zuerst wurden *R* und *G* auf 0,05 bis 0,01 mm evakuiert und der Ofen auf die nötige Temperatur gebracht. Dann wurden die Hähne *H*₁ und *H*₂ geschlossen und das Manometer und *G* mit Acetylen von bestimmtem Drucke gefüllt.

Zuvor war durch verschiedene Messungen mit Stickstoff bestimmt worden, was für ein Druck sich bei einer bestimmten Temperatur des Ofens in *R* einstellt, wenn man aus *M* und *G* Stickstoff von bestimmtem, an *M* abgelesenen Druck ins evakuierte Reaktionsgefäß *R* strömen lässt. Auf diese Weise werden Kur-

⁴⁾ Siehe Soc. 1928, 2832.

venserien erhalten, aus denen sofort abgelesen werden kann, welcher Druck in M und G angewandt werden muss, um nach Öffnen von H_1 in R einen bestimmten Anfangs-Ausgleichsdruck zu erreichen. Diese Bestimmungen waren notwendig, weil bei Temperaturen über 500° Acetylen, wenn es nicht spontan in seine Elemente zerfällt, sich derart rasch unter starker Druckabnahme polymerisiert, dass der Anfangsdruck zur Zeit 0 am Manometer nicht genau abgelesen werden kann.

Nachdem nun G und M mit Acetylen von bestimmtem Drucke gefüllt worden sind, wird Hahn H_1 rasch geöffnet. Das in R einströmende Acetylen nimmt schon nach wenigen Sekunden die Temperatur des Ofens an, da der Reaktionskolben klein und die Durchmischung des Gases eine wirksame ist.

Um bei höheren Drucken ein eventuelles Uebergreifen des explosiven Zerfalles auf M und G zu verhüten, war die Bohrung von Hahn H_1 nur 1 mm. Der explosive Zerfall blieb so bei allen Versuchen auf das Reaktionsgefäß beschränkt.

Wenn in R kein Selbstzerfall erfolgt, so tritt Polymerisation unter starker Druckverminderung ein. In diesem Falle wird das Reaktionsgefäß rasch entfernt und eine neue Bestimmung mit einem andern frisch gereinigten Gefäß ausgeführt, wobei höhere Drucke angewandt werden, bis schliesslich Verpuffung unter Lichterscheinung und Russabscheidung erfolgt. Durch «Einkreisen» wird auf diese Weise ein enges Druckintervall gefunden, innerhalb dessen der Druck liegen muss, der bei einer bestimmten Temperatur zum Selbstzerfall notwendig und hinreichend ist.

Die Reproduzierbarkeit der so erhaltenen Punkte ist eine befriedigende, speziell im Gebiete hoher Temperaturen und niedriger Drucke, etwas weniger gut bei tieferen Temperaturen und hohen Drucken.

Die Versuche zur Feststellung des Selbstzerfalles und Selbstentzündungspunktes bei Gegenwart von Luft bzw. Sauerstoff wurden in einer etwas abgeänderten Apparatur durchgeführt. An Stelle von G war bei E die Apparatur $C D N B Q$ angeschlossen. Der Inhalt von C und D bis zur Marke wurde durch Auswägen mit Quecksilber zu 114 cm^3 bestimmt.

B ist eine in $\frac{1}{20} \text{ cm}^3$ geteilte Gasbürette zum Abmessen einer bestimmten Menge Luft oder Sauerstoff.

Soll z. B. der Selbstentzündungspunkt eines 10proz. Luft-Acetylgemisches bestimmt werden, so wird in B $11,4 \text{ cm}^3$ Luft von Atmosphärendruck eingefüllt, hernach R , M , C und D evakuiert. Dann wird H_3 geschlossen, die Luft in B durch Quecksilber quantitativ in D und C übergeführt und durch O Acetylen in C und D geleitet, bis darin gerade Atmosphärendruck herrscht (Hg an Marke M , N auf der Höhe der Marke). Durch wiederholtes Heben und Senken von N werden die Gase gut durchgemischt, hernach H_1 und H_2 geschlossen, H_3 geöffnet und das Gasgemisch bis zum Manometer strömen gelassen. Durch Heben von N wird auf den gewünschten Druck eingestellt, H_5 geschlossen und H_1 rasch geöffnet. Durch vorherige Kalibration mit Luft wurden auch hier Kurvenserien aufgestellt, aus denen sofort bestimmt werden kann, welcher Druck in M und C herrschen muss, um nach Öffnen von H_1 den gewünschten Ausgleichs-Anfangsdruck zu erhalten.

1. Die Polymerisation des Acetylens.

Jedem explosiven Selbstzerfall des Acetylens (ohne Katalysatoren) in die Komponenten geht eine Phase der Polymerisation voraus⁵⁾. Der (nichtkatalysierte oder nicht durch Oxydation eingeleitete) Selbstzerfall tritt nur bei Temperaturen über 500° ein, die Polymerisation geht schon bei 300° vor sich; sie verläuft aber erst über 450° rasch. Eine scharf bestimmbare Temperatur lässt sich natürlich nicht angeben. Während des Anheizens des Acetylens auf die Temperatur des Selbstzerfalles muss somit notwendigerweise das Gebiet durchlaufen werden, in welchem nur reine Polymerisation stattfindet.

Die Polymerisation verläuft unter starker Wärmetönung (z. B. $3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 148 \text{ Cal}$) und das Reaktionsgemisch kann sich unter Umständen so stark überhitzen, dass da-

⁵⁾ Unter bestimmten Bedingungen (bei sehr schnellem Anheizen) tritt diese Phase der Polymerisation gegenüber dem Zerfall des Acetylens in seine Komponenten praktisch vollständig zurück. Bei der technischen Herstellung von Acetylenruss durch Zersetzung mit Funkenzündung z. B. darf der Russ nicht mit Polymerisationsprodukten verunreinigt sein.

durch die Temperatur, bei welcher explosiver Selbstzerfall eintritt, erreicht wird. Ist in einem solchen Falle noch unverändertes Acetylen von genügend hohem Drucke vorhanden, so verpufft es; im andern Falle bleibt es bei der reinen Polymerisation.

Die Geschwindigkeit sowie auch der Betrag der Polymerisation ist somit bei einem gegebenen Gasvolumen von grösster Bedeutung für den nachfolgenden explosiven Selbstzerfall. Aus diesem Grunde haben wir uns zuerst dem Studium der Polymerisation zugewandt.

Untersuchungen über die Polymerisation des Acetylens sind schon von verschiedenen Forschern durchgeführt worden, meist in der Absicht, hochwertige aromatische Kohlenwasserstoffe in guter Ausbeute zu gewinnen. *Bone und Coward*⁶⁾ studierten die Polymerisation bei Temperaturen von 430—1150° nach einer Strömungsmethode und beschränkten sich dabei hauptsächlich auf die gasanalytische Bestimmung der auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukte und die Bestimmung des polymerisierten und des in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallenden Anteils. Die ausgedehnten und in grösserem Maßstabe bei hohen Temperaturen ausgeführten Untersuchungen von *Richard Meyer*⁷⁾ erlauben Einblicke in die chemische Natur der flüssigen Polymerisations- und Kondensationsprodukte, die indessen in Anbetracht der hohen Reaktionstemperaturen teilweise als pyrogenetische Zersetzungsprodukte anzusprechen sind (siehe auch S. 72). *Zelinski*⁸⁾ findet unter den Reaktionsprodukten Di-acetylen. *R. N. Pease*⁹⁾ studierte die Kinetik der Polymerisation mit dem Ergebnis, dass sie in homogener Phase verläuft und wahrscheinlich bimolekularer Natur ist. Die Angabe *Zelinski's*, dass sich Di-acetylen als primäres Polymerisationsprodukt bildet, kann *Pease* nicht bestätigen. Eine Reihe anderer Forscher studieren die durch Metalle und andere Stoffe katalysierte Polymerisation, die dann schon bei relativ tiefen Temperaturen sehr rasch verlaufen kann. Hauptsächlich war es die Bildung des festen Cuprens, die zu wei-

teren umfassenden Untersuchungen über die Natur der mannigfaltigen Polymerisationsprodukte anregte.

*Schläpfer und Stadler*¹⁰⁾ untersuchten den bei der technischen Cuprenherstellung als Nebenprodukt auftretenden Cuprenteer. Diese Arbeiten sind besonders deshalb von Interesse, als sie einen Einblick gestatten in die Natur der neben Cupren bei relativ tiefen Temperaturen (250—300°) sich bildenden Polymerisationsprodukte, die denn auch zum Teil einen ganz anderen chemischen Aufbau aufweisen als die bei sehr hohen Temperaturen (600° und höher) gewonnenen, mehr pyrogenetischen Zersetzungsprodukte, wie sie *R. Meyer* (l. c.) erhalten hat.

Die Polymerisation verläuft unter starker Volumverminderung, unter entsprechendem Druckabfall. Die zeitliche Verfolgung des letzteren gibt annähernd ein Mass für die Geschwindigkeit der Polymerisation. Bei Anwendung einer statischen Versuchsmethode gelingt es nicht, die Polymerisation so durchzuführen, dass die Polymerisationsprodukte sofort nach ihrer Bildung entfernt werden. Der Einfluss dieser Stoffe auf den Gang der Reaktion kann also nicht ausgeschaltet werden. Bei unseren Versuchen konnte ein Teil der Polymerisationsprodukte in das kühlere Kapillaransatzrohr des Kolbens destillieren. Da aber alle Versuche in dieser Beziehung unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, liessen sich trotz dieses unvermeidlichen Nachteiles Vergleiche zwischen den einzelnen Versuchen ziehen.

Um einen Begriff über die Polymerisationsgeschwindigkeit im ruhenden Gas zu bekommen, wurde der Druckabfall während der Polymerisation genau verfolgt unter Einhalten konstanten Volumens.

Eine solche Betrachtung ist natürlich nur berechtigt, wenn der Druckverlauf wirklich ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Dass dies bei unseren Versuchsbedingungen tatsächlich der Fall war, konnte an Hand von Gasanalysen, die nach Ablauf bestimmter Zeiten vorgenommen wurden, bestätigt werden. Die Resultate solcher Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei

⁶⁾ Soc. 93, 1220 (1908).

⁷⁾ B. 45, 1609 (1912); 46, 3183 (1913); 47, 2765 (1914); 50, 422 (1917) und 53, 1261 (1920).

⁸⁾ B. 57, 264 (1924).

⁹⁾ Am. Soc. 51, 3470 (1929).

¹⁰⁾ Helv. 9, 185 (1926).

einer Temperatur von 420° sank der Druck in-
nert 5 Stunden um 590 mm; die anschliessende
gasanalytische Bestimmung ergab einen Um-
satz von 71,5 Proz. Mit Hilfe dieser Daten
kann der Umsatz auch für die Zeiten $t = \frac{1}{2}$,
1, 2 und 3 Stunden berechnet werden, auf
Grund der Annahme, dass der Umsatz pro-
portional der beobachteten Druckerniedrigung
ist. Die gute Uebereinstimmung mit den durch
direkte gasanalytische Bestimmung erhaltenen
Umsätzen zeigt, dass diese Annahme berech-
tigt war:

Tabelle 1.

Druckabfall und Umsatz bei der Polymerisation bei
420°.

Zeit in Std.	Druckabfall in mm Hg bei 420°	Umsatz in Proz. aus Druckabfall berechnet	Umsatz in Proz. durch Analyse gefunden
$\frac{1}{2}$	110	13,3	13,8
1	220	26,7	27,8
2	380	46,1	47,2
3	475	57,6	56,2
5	590	—	71,5

Die Polymerisation verläuft demnach nach
einem ganz bestimmten Schema, selbst wenn
sich die verschiedenartigsten Polymerisations-
produkte bilden.

Fig. 2.

Fig. 2 orientiert über den Druckverlauf
während der Polymerisation. Mit zunehmender
Temperatur vergrössert sich die Polymerisa-
tionsgeschwindigkeit rasch, ebenso mit zuneh-
mendem Anfangsdruck; bei 550° ist sie schon

derart gross, dass sie sich mit unserer Ver-
suchsanordnung nicht mehr genau bestimmen
lässt. Dazu kommt die Schwierigkeit, dass es
bei so hohen Temperaturen nicht mehr möglich
ist, die Reaktion isotherm vor sich gehen zu
lassen; denn die Reaktionswärme wird in so
kurzer Zeit entwickelt, dass sie nicht mehr ge-
nügung rasch an die Gefässwand und Um-
gebung abgeleitet werden kann und es so zu
einer starken Ueberhitzung des Reaktionsge-
mischtes kommt.

In Fig. 3 sind die Umsatzgeschwindigkeiten
bei verschiedenen Temperaturen graphisch
aufgezeichnet. Alle Punkte wurden auf Grund
gasanalytischer Bestimmungen des in den ab-
geschreckten Reaktionsgasen noch vorhande-
nen Acetylens erhalten. Der Anfangsdruck des
Acetylens war bei allen Bestimmungen 480—
490 mm Hg bei 20°.

Aus den Daten der Umsatzgeschwindig-
keiten bei 420° wurde versucht, die Konstan-
ten für mono- und bimolekulare Reaktion zu
berechnen:

$$K = \frac{1}{0,4343 (t_2 - t_1)} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

Tabelle 2.

Zeit Min.	Noch vorhandenes Acetylen %	k für monomolekulare Reaktion
30	86,2	
60	72,2	$k_1 = 0,0059$
120	52,8	$k_2 = 0,0052$
180	43,8	$k_3 = 0,0043$
300	28,5	$k_4 = 0,0036$

Die Konstante nimmt mit zunehmender Re-
aktion stark ab, was auf Hemmung durch Re-
aktionsprodukte oder auf das Vorliegen einer
anderen Reaktionsordnung hindeutet.

Die Anwendung der Formel für bimoleku-
lare Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a - x) a}$$

ergab die Konstanten

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,0054 \\ k_2 &= 0,0065 \\ k_3 &= 0,0074 \\ k_4 &= 0,0071 \\ k_5 &= 0,0084 \end{aligned}$$

Die Versuche erlauben noch keinen endgül-
tigen Entscheid hinsichtlich der Reaktionsord-
nung. R. N. Pease (l. c.), der die Polymerisa-

tion des Acetylen nach einer Strömungsmethode untersuchte, kommt zum Schluss, dass die Reaktion wahrscheinlich bimolekular ist; doch weisen auch seine Konstanten starken «Gang» auf, was auf komplizierte Verhältnisse hindeutet oder auf die Unrichtigkeit der Voraussetzungen zur Berechnung der Reaktionskonstanten.

Die Polymerisation verläuft in homogener Phase, analog den Zersetzungen vieler organischer Verbindungen bei hohen Temperaturen

oder der Desaktivierung von aktiven Molekeln in Zusammenhang. Möglicherweise beruht dieser Unterschied auf der verschiedenen Versuchsanordnung.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Katalysatoren wie Kupfer stark verändert (vgl. Fig. 4). Man erkennt den reaktionsbeschleunigenden Einfluss aus dem steilen Druckabfall. Die geometrische Oberfläche der verwendeten Kupferdrahtstücke betrug etwa 40 cm².

Fig. 3.

(vgl. die Untersuchungen von C. N. Hinshelwood u. a.)

Vergrößerung der Glasoberfläche um das Zehnfache (Kolben mit Pyrexglasröhren vollgefüllt) hatte keine merkliche Wirkung auf den Druckverlauf der Polymerisation (bei 530°), ebensowenig die Anwendung von trockenem Pyrexglaspulver von einer Oberfläche von ca. 0,3 m²¹¹⁾, d.h. etwa 100mal derjenigen des Reaktionsgefäßes (vgl. Kurven in Fig. 2). Pease (l. c.) konstatierte bei 550° bei Vergrößerung der Oberfläche eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit und bringt dies mit der stark exothermen Natur der Polymerisation

Eisen katalysiert hauptsächlich die Zersetzung in die Elemente, eine Reaktion, die ohne Volum- bzw. Druckänderung verläuft. Bei kleiner Eisenoberfläche tritt Spaltung in Kohlenstoff und Wasserstoff und Polymerisation gleichzeitig ein; der Druckabfall ist dann weniger steil als ohne Eisen. Bei sehr grosser Eisenoberfläche, z. B. bei Anwendung reduzierten Eisens (vgl. die entsprechenden Kurven in Fig. 2 und 4) tritt die Polymerisation gegenüber der ohne Änderung des Volumens vor sich gehenden Spaltung in die Komponenten vollständig in den Hintergrund; ein Druckabfall tritt nicht ein oder er ist nur unbedeutend.

Die spezifisch katalytische Wirkung des Eisens, wie auch anderer Metalle, ist nur

¹¹⁾ Bestimmt durch Adsorption von Methylenblau 1 mg Methylenblau ~ 1 m².

schwierig zu untersuchen, weil es sich sofort mit einer Rußschicht bedeckt, die ebenfalls die Spaltung in die Komponenten stark katalysiert.

Die starke Wirkung des Russes geht aus dem Druckverlauf der Kurven in Fig. 2 und 4 hervor, besser noch aus Versuchen in Verbindung mit gasanalytischer Bestimmung des Acetylenumsatzes. Während z. B. bei Abwesenheit von Russ bei einer Temperatur von 530° und einem Anfangsdruck von 2200 mm Hg nach 2 Minuten 21,3 Proz. des anfänglichen

Fig. 4.

vorhandenen Acetylen nicht reagiert hatten, waren bei Anwesenheit von nur 0,1 g Acetylenruss unter sonst gleichen Bedingungen nach dieser Zeit nur noch 2,4 Proz. anwesend.

Schon Alexejew¹²⁾ machte auf die starke katalytische Wirkung des Kohlenstoffes aufmerksam, allerdings bei der explosiven Zersetzung des Acetylen. Nach seinen Vorstellungen vermag der durch die Zersetzung gebildete aktive Kohlenstoff weitere unveränderte Acetylen-Molekeln in C_2 und H_2 zu spalten.

Die Polymerisation des Acetylen führt zu den mannigfaltigsten Polymerisationsprodukten, die hauptsächlich aromatischer Natur sind. Auf eine Bestimmung und Identifikation

¹²⁾ C. 1925, II, 1588.

dieser Produkte konnten wir verzichten, da ausgedehnte Untersuchungen über diesen Gegenstand bereits vorliegen, auf die verwiesen wurde.

Aus der Natur der Polymerisationsprodukte wurden oft weitgehende Schlüsse auf den Mechanismus der Polymerisation gezogen. Es ist darauf hinzuweisen, dass hier eine gewisse Vorsicht am Platze ist. Die komplizierte Natur der Polymerisations- und Kondensationsprodukte des Acetylen deutet darauf hin, dass es sich bei vielen solchen als Polymerisations- und Kondensationsprodukte bezeichneten Verbindungen tatsächlich um Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte anfänglich gebildeter Polymerisationsprodukte handelt. Allgemein ist bekannt, dass bei Polymerisationen bei tieferen Temperaturen Polymerisationsprodukte mit höherem Molekulargewicht entstehen als bei höheren Temperaturen¹³⁾.

2. Der reine explosive Selbstzerfall des Acetylen.

Ein explosiver Zerfall des gasförmigen reinen Acetylen in seine Komponenten kann auf zweierlei Arten erfolgen.

a) Durch lokale hohe Erhitzung (elektrischer Durchreisszündung, Initialzündung, Funke, Berührung mit hochoverhitzten Wandstellen usw.) mit nachfolgender Ausbreitung der Zersetzung auf die ganze Gasmasse. Gewöhnlich trägt diese «explosive» Zersetzung den Charakter einer Verpuffung. Bei grossen Gasmassen und schlechter Wärmeableitungsmöglichkeit kann sie jedoch in eine Explosion übergehen.

b) Durch rasches Erhitzen der gesamten ruhenden oder strömenden Gasmasse auf eine geeignet hohe Temperatur.

Die klassischen Untersuchungen von Berthelot und Vieille¹⁴⁾ hatten vor allem die Bestimmung der Mindestdrucke zum Gegenstand, die zur Ausbreitung der Verpuffung und Explosion bei Initialzündung nötig sind.

Auf Grund dieser Versuche wurden die höchstzulässigen Drucke für Acetylenentwickler festgelegt. Später konnte Rimarski¹⁵⁾ an

¹³⁾ Vgl. H. Staudinger und M. Brunner, B. 62, 241 (1929).

¹⁴⁾ C. r. 124, 1000 (1897).

¹⁵⁾ Schweißen, Schneiden und Metallspritzen mittels Acetylen, J. H. Vogel (1927).

Hand weiterer eingehender Versuche über denselben Gegenstand zeigen, dass die von *Berthelot* und *Vieille* angegebenen Drucke als Totaldrucke und nicht als Ueberdrucke aufzufassen sind. Die Fortpflanzung der Verpuffung und Explosion erfolgt demnach schon bei geringeren Drucken als bisher angenommen wurde, je nach Weite der Reaktionsrohre etwa bei 0,5 bis 1,5 Atm. In der Folge wurden denn auch die höchstzulässigen Drucke bei Acetylen-Entwicklungsapparaten entsprechend herabgesetzt, um so in radikaler Weise eine Fortpflanzung eines lokal auftretenden explosiven Zerfalles, hervorgerufen durch zufällige lokale Erhitzung (glühender Carbidstaub, Funken usw.) zu verunmöglichen.

Von Wichtigkeit war auch die Kenntnis des Verhaltens von strömendem Acetylen bei hohen Temperaturen.

*Rimarski*¹⁶⁾ hat in wichtigen Untersuchungen die Abhängigkeit des Selbstzerfalles von Druck und Strömungsgeschwindigkeit studiert, unter Benutzung einer Apparatur, die sich eng den Verhältnissen in der Technik anschliesst. Nach diesen Bestimmungen ist die Temperatur, bei welcher explosiver Selbstzerfall in erhitzten Eisenrohren eintritt, abhängig von Druck und Strömungsgeschwindigkeit. Durch Extrapolation auf den ruhenden Zerfall findet *Rimarski*, dass die Drucke, die zum explosiven Selbstzerfall notwendig sind, im Temperaturintervall von 520—900° unregelmässig von 1,3 bis 1,5 Atü variieren¹⁷⁾.

Ein solches Ergebnis steht im Widerspruch mit den Erfahrungen bei andern ähnlichen Reaktionen wie z. B. Selbstentzündungen von Kohlenwasserstoffen, bei denen eine scharf definierbare Abhängigkeit von Selbstzündungstemperatur und Druck besteht, derart, dass mit steigender Temperatur der zur Entzündung notwendige Minimaldruck stetig sinkt, wie es die Gesetze der Reaktionskinetik solcher Reaktionen fordern¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Autog. Metallbearbeitung, XXII. Jahrg., Heft 10, S. 130 (1929). Siehe auch den Aufsatz: «Die Sicherungen beim gelösten Acetylen», von Dr. Rimarski.

¹⁷⁾ «Durch Extrapolieren auf die Geschwindigkeit 0 ergibt sich bei Temperaturen zwischen 540° und 900° die Druckgrenze im Mittel zu 1,37 kg/cm² Ueberdruck.»

¹⁸⁾ Vgl. die Arbeiten von *Semenoff*, Z. Physik 46, 109 (1928), und von *Sagulin*, Z. physikal. Ch. [B] 1, 275 (1928).

Aus diesen Erwägungen heraus bearbeiten wir noch einmal den explosiven Selbstzerfall des Acetylens, insbesondere trachteten wir darnach, die Grenzen des explosiven Zerfalles nach einer allgemeinen Methode festzulegen, die es gestattete, die verschiedenen Faktoren klar auseinanderzuhalten, welche das Eintreten oder Nichteintreten des Selbstzerfalles wie auch die Art seines Verlaufes bestimmen.

Beim Erhitzen des Acetylens auf die Temperatur des Selbstzerfalles wird notwendigerweise einmal, wenn auch oft nur für sehr kurze Zeit, das Gebiet der reinen Polymerisation durchlaufen. Die durch die Polymerisation frei werdende Wärme führt (falls die Wärme nicht grösstenteils abgeleitet wird) zu so starker Ueberhitzung des noch nicht umgesetzten Acetylens, dass es stürmisch in seine Elemente zerfällt. In dieser Hinsicht sind die Verhältnisse durchaus analog denjenigen beim Uebergang der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in die Selbstentzündung. Von allergrösster Bedeutung für den Verlauf solcher Erscheinungen ist der Betrag der an die Umgebung abgegebenen Wärme. Es ist klar, dass es in weiten Reaktionsrohren eher zu gefährlichen Ueberhitzungen, die explosiven Selbstzerfall nach sich ziehen, kommen kann als in engen, wo eine wirksamere Wärmeableitung möglich ist; Rohre, wie sie etwa bei technischen Acetylenapparaturen getroffen werden, deren Innenwandung mit dicker, wärmeisolierender Acetylenrußschicht bedeckt ist, werden sich wiederum anders verhalten als reine Rohre usw.. Auch die Geschwindigkeit, mit der das Gas erwärmt wird, ist massgebend für die Art des Reaktionsverlaufes. Bei langsamem Anheizen auf eine bestimmte Temperatur ist es möglich, dass sich alles Acetylen schon vor Erreichen der Temperatur des Selbstzerfalles polymerisiert, während bei schnellem Anheizen auf dieselbe Temperatur sich die Hauptmenge des Acetylens explosiv zersetzt. Schon aus der Bestimmungsmethodik der Selbstzündtemperaturen ist bekannt, dass minimale Selbstzündtemperaturen erhalten werden bei maximaler Erhitzungsgeschwindigkeit, d. h. möglichst adiabatischer Erwärmung. Analoge Verhältnisse herrschen auch bei der Bestimmung der Temperaturen des explosiven Selbstzerfalles des Acetylens. Aus diesem

Grunde wählten wir diejenige Versuchsmethodik, die äusserst rasches Anheizen auf die gewünschte Temperatur erlaubt, nämlich das plötzliche Einströmenlassen des Gases in ein

Versuche in derselben Apparatur ausgeführt wurden, sind die erhaltenen Werte für den Selbstzerfall gut untereinander vergleichbar; ein absoluter Wert kommt ihnen aber ebenso-

Fig. 5.

kleines, evakuiertes, auf bestimmte Temperatur erhitztes Reaktionsgefäss. Auf diese Weise gelingt es, die Polymerisation auf ein Minimum einzuschränken. Die Einströmgeschwindigkeit, die neben den Reaktionsgefässdimensionen noch die Anheizzeit beeinflusst, hängt vom Druckunterschied und der Weite der Zuleitungsrohre und Hahnbohrungen ab. Da alle

wenig zu, wie z. B. allen in der Literatur verzeichneten Selbstzündtemperaturen.

Ueber die in unserer Glasapparatur erhaltenen Grenzen des explosiven Selbstzerfalls orientiert Fig. 5.

Die Kurve a wurde mit Apparatur a in Fig. 1 erhalten, Kurve b mit Apparatur b. Die beiden Kurven weichen um ein Geringes von-

einander ab, weil die Anheizgeschwindigkeiten der verschieden dimensionierten Apparaturteile wegen verschieden war. Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser Bestimmungen wurden die experimentell erhaltenen Punkte eingezeichnet. Man erkennt, dass oberhalb 550° der Verpuffungspunkt auf mindestens 100 mm genau, mit guter Reproduzierbarkeit, bestimmt werden kann. Unterhalb dieser Temperatur treten mit zunehmenden Drucken mehr und mehr Streuungen auf; die Reproduzierbarkeit der Punkte ist in diesem Gebiet eine weniger gute. Wir betonen, dass wir die Kurven bei Wiederholung der Versuche reproduzieren konnten.

Wichtig ist, dass die Kurven einen stetigen Verlauf aufweisen und zeigen, dass (wenn die Anheizzeit des Gases möglichst klein ist) im untersuchten Gebiete der zur Verpuffung notwendige und hinreichende Druck sich mit steigender Temperatur regelmässig vermindert. Kleine Druckänderungen können in diesem Gebiete also von wesentlicher Bedeutung sein. Unter einer Temperatur von 530° trat bei Drucken unter 2,5 Atm. kein Selbstzerfall, sondern reine Polymerisation ein. Der steile Verlauf der Kurven unter 530° lässt erkennen, dass unterhalb 500° ein explosiver Selbstzerfall bei Drucken, wie sie in der Acetylentchnik vorkommen (ohne Initialzündung und Katalysatoren) wohl ausgeschlossen ist. Auch in dieser Hinsicht sind die Verhältnisse analog denjenigen bei Selbstentzündungen, wo es bei bestimmter Brennstoffkonzentration ein Druck-Temperaturgebiet gibt, in welchem eine starke Steigerung des Druckes, z. B. um 10 Atm., den Entzündungspunkt vielleicht nur um 5° und weniger erniedrigt¹⁰⁾. Anders im Gebiet höherer Temperaturen, wo eine Erhöhung des Druckes um nur 0,5 Atm. die zur explosiven Reaktion notwendige Temperatur um vielleicht 100° und mehr erniedrigen kann.

Die Parallelität in den Erscheinungen zwischen Selbstzerfall des Acetylen und Selbstentzündung deutet darauf hin, dass die Reaktionskinetik der beiden Vorgänge im Prinzip einander gleich sein muss. In der Tat haben neuere Untersuchungen, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden wird, er-

geben, dass die von *Semenoff* (l. c.) aufgestellte Explosionsbedingung

$$\log \frac{P_m}{T} = \frac{A}{T} + B$$

— wobei P_m in unserem Falle den zur Einleitung des explosiven Zerfalles notwendigen Minimaldruck bezeichnet, T die absolute Temperatur und A und B Konstanten sind — sich mit Erfolg auch auf den explosiven Selbstzerfall des Acetylen anwenden lässt, wenigstens in dem in Betracht gezogenen Bereiche von 550 bis 700° C.

Bei den Bestimmungen zeigte es sich, dass unter den gewählten Bedingungen bei tieferen Temperaturen, etwa bei 530—550°, der Betrag der Polymerisation vor der Verpuffung gering sein muss; denn man findet unter den Reaktionsprodukten keine oder höchstens Spuren von Polymeren. Bei höheren Temperaturen (ca. 600° und höher) können neben Russ noch grössere Mengen teerartiger Polymerisationsprodukte, die sich in dunkelbraunen Tropfen kondensieren, festgestellt werden. Diese Erscheinung gibt eine Erklärung für die starke Verflachung der Verpuffungskurve im Gebiete hoher Temperaturen. Die Registrierung des zum explosiven Zerfall notwendigen Acetylen-druckes ist nämlich nur unter der Voraussetzung richtig, dass das Gas ohne wesentliche Vorreaktion sofort ausschliesslich in C_2 und H_2 zerfällt. Wie erwähnt, tritt bei höheren Temperaturen vor der Verpuffung starke Polymerisation ein; der Druck im Reaktionskolben unmittelbar vor dem Selbstzerfall ist somit nicht ausschliesslich vom noch unveränderten erhitzten Acetylen hervorgebracht, sondern zu einem beträchtlichen Teil von seinen Polymerisationsprodukten. Der am Manometer als der zum Selbstzerfall notwendige registrierte Druck ist somit um den Druck, den die Polymerisationsprodukte im Kolben ausüben, zu hoch. Eine Abschätzung der bei hohen Temperaturen anzubringenden Druckkorrektur gelingt durch Bestimmung des gebildeten Wasserstoffes. Aus Temperatur und Druck, die zum Selbstzerfall notwendig sind, lässt sich die Wasserstoffmenge berechnen, die frei werden sollte, falls sich alles Acetylen vom registrierten Druck im Kolben ausschliesslich in C_2 und H_2 zersetzt. Die Differenz aus diesem theoretischen Wert und dem durch Gasanalyse

¹⁰⁾ Vgl. *Berl, Heise und Winnacker*, Z. physikal. Ch., *Haber-Band* 139, 453 (1928).

gefundenen gibt die Grösse der Korrektur an. Darüber, sowie über die Verschiebung der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles durch Aenderung der Erhitzungsgeschwindigkeit wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Es ist bemerkenswert, dass bei Temperaturen über 600° schon so geringe Drucke zum Selbstzerfall hinreichen. Allerdings birgt unter solchen Bedingungen der Selbstzerfall keine so grossen Gefahren in sich wie bei tieferen Temperaturen und hohen Drucken; die Verpuffung ist harmloser und die Druckentwicklung infolge Temperaturerhöhung geringer.

Es ist nicht uninteressant, unsere Ergebnisse über die Verpuffungsgrenzen mit denjenigen von *RimarSKI* (l. c) zu vergleichen. Während bei seinen Versuchen in erhitzten Eisenrohren im untersuchten Intervall von 520 bis 800° stets Gesamtdrucke von über 2,2 Atm. zur Verpuffung notwendig waren, konnten wir in unseren Quarzgefässen schon bei 700° einen explosiven Zerfall mit nur 0,6 Atm. Gesamtdruck erreichen. Die Frage erhebt sich, woher rühren diese grossen Unterschiede?

Bei der Versuchsanordnung von *RimarSKI* war die Anheizgeschwindigkeit des Gases relativ klein. Wahrscheinlich konnte sich vor dem explosiven Zerfall ein grösserer Anteil des Acetylens polymerisieren, so dass die registrierten Drucke um den Druck der Polymerisationsprodukte vermindert werden müssten. Die Hauptursache des Unterschiedes in den Resultaten ist jedoch auf die Wirkung des Eisens und vor allem des abgeschiedenen Russes zurückzuführen. Bei Gegenwart von schon sehr geringen Mengen Russ und feinverteiltem Eisen sind, wie wir später zeigen werden, bedeutend höhere Drucke oder bei bestimmtem Druck höhere Temperaturen zur Einleitung der Verpuffung nötig. Da die Eisenrohre, mit denen *RimarSKI* arbeitete, sich bald mit einer Russschicht bedeckten, ist die Notwendigkeit der Anwendung relativ hoher Drucke begreiflich. Natürlich bezweckten die Untersuchungen *RimarSKI's*, den Acetylenzerfall unter Bedingungen zu studieren, die denjenigen der Technik möglichst nahe kommen, und in dieser Hinsicht haben sie auch wertvolle Ergebnisse gezeigt; es war aber doch wünschenswert, die Versuche über den explosiven Acetylenzerfall

noch auf allgemeinerer Basis durchzuführen, um die verschiedenen Faktoren, die bei den weniger sauberen und deshalb komplizierteren und unübersichtlichen Verhältnissen der Technik mitspielen, klar auseinanderzuhalten und in ihrer charakteristischen Rolle zu erkennen.

Einer der wichtigen Faktoren, die für den Verlauf der Acetylenzersetzung in Betracht kommen, ist die Abscheidung von katalytisch wirksamem Russ in den Eisenrohren. Speziell in den Rohren von Kompressionsleitungen wird hie und da Russabscheidung durch Zersetzung des Acetylens festgestellt. Es war daher von Interesse, den Einfluss von Russ auf den explosiven Selbstzerfall des Acetylens zu untersuchen. Natürlich kommt es sehr darauf an, ob der Russ als Wandbelag vorhanden ist und so die Ableitung der Reaktionswärme an die weitere Umgebung verringert, so dass unter Umständen der explosive Selbstzerfall infolge besserer Ueberhitzungsmöglichkeit leichter eintritt, oder ob er, wie dies bei unseren Versuchen der Fall war, durch das plötzlich ins evakuierte Gefäss einströmende Acetylen aufgewirbelt wird und einen Moment das Gas fast homogen durchsetzt. In letzterem Falle bleibt die Wärmeableitungsmöglichkeit an die Glaswände fast unverändert (diejenige an den Russ, von dem nur 0,1 g angewandt wurden, ist jedenfalls äusserst gering). Es zeigte sich nun, dass unter den gewählten Bedingungen Acetylenruss die Zersetzung des Acetylens in seine Komponenten an seiner Oberfläche stark beschleunigt (vgl. auch S. 72) und man hätte erwarten können, dass Russ auch den explosiven Zerfall stark erleichtern würde, d. h. dass z. B. bei einer bestimmten Temperatur bei Anwesenheit von Russ schon geringere Drucke zur Explosion genügen als bei dessen Abwesenheit. Dies war indessen keineswegs der Fall. Russ, wie auch feines Eisenpulver (reduziertes Eisen «*Kahlbaum*», im Wasserstoffstrom einige Stunden auf 500° erhitzt) hemmen den explosiven Zerfall stark. Während ohne Russ und Eisen Verpuffung, z. B. bei 590° schon bei einem Gesamtdruck von rund 1000 mm Hg stattfindet, tritt sie bei derselben Temperatur bei Gegenwart von 0,1 g Russ oder 1 g Eisenpulver auch bei 1960 bzw. 2400 mm Hg nicht ein (vgl. Fig. 5). Die »stille« Zersetzung an der Oberfläche dieser Katalysa-

toren verläuft aber trotzdem sehr schnell, natürlich weniger schnell als der *explosive* Zerfall. Die Reaktionswärme wird dabei grösstenteils an die Umgebung abgeleitet; denn die Druckzunahme infolge Temperaturerhöhung ist bei Anwesenheit von Russ oder Eisenpulver nur gering, eine Feuererscheinung war nicht bemerkbar. Es wird beabsichtigt, diesen Zerfall des Acetylens an Russoberflächen in weiteren Untersuchungen reaktionskinetisch zu untersuchen. Die explosionshemmende Wirkung von Kohlenstoff wurde schon von *Zelinsky* (l. c.) dahin verwertet, dass er Acetylen zur Polymerisation auf viel höhere Temperaturen als die Selbstzerfallstemperatur erhitzen konnte, ohne dass unerwünschte explosive Zersetzungen auftraten. Auch bei den Untersuchungen *Rimarshi's* (l. c.) zeigt sich die explosionsfeindliche Wirkung des abgeschiedenen Russes. Sie ist, wie schon dargelegt, zum Teil der Grund für die relativ hohen Drucke, die bei Anwesenheit von Russ auch bei hohen Temperaturen zur Explosion nötig sind.

Die explosionsverhindernde Wirkung feinverteilter Stoffe ist schon lange bekannt; ganz besonders äussert sie sich bei stark exothermen Reaktionen, z. B. bei Verbrennungen in Gasphase. Es ist bemerkenswert, dass solche Erscheinungen auch bei der explosiven Zersetzung des Acetylens, also ohne Beteiligung des Sauerstoffs auftreten. Diese explosionshemmende Wirkung hängt auch beim Acetylen ohne Zweifel wenigstens zum Teil damit zusammen, dass beim explosiven Selbstzerfall Reaktionsketten auftreten, und in Analogie zu den explosiven Verbrennungsreaktionen kann man auch im vorliegenden Falle annehmen, dass bestimmte Stoffe mit grossen Oberflächen eine Verkürzung der Reaktionsketten durch katalytische Desaktivierung wichtiger Kettenglieder bewirken, was sich augenfällig in einer Verminderung der Tendenz zum explosiven Selbstzerfall äussert. Als wichtige Kettenglieder könnten aktive Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome in Betracht kommen. Letztere z. B. würden an Russ oder Eisenoberflächen deaktiviert und in aktive Wasserstoffmolekeln übergeführt werden, wodurch Unterbruch der Reaktionskette eintreten würde. Möglicherweise greifen auch Kohlenstoffatome in den Kettenmechanismus ein, ähnlich den

Vorstellungen von *Alexejew*²⁰⁾, wonach der bei der Zersetzung gebildete aktive Kohlenstoff weitere unveränderte Acetylenmolekeln zu spalten vermag und auf diese Weise den autokatalytischen Verlauf der explosiven Zersetzung einleitet.

Der andere Grund, warum bei Anwesenheit von Russ bzw. Eisen im untersuchten Gebiet eine scheinbare Erschwerung der Verpuffung eintritt, derart, dass bei einer bestimmten Temperatur höhere Drucke zur Verpuffung notwendig sind, ist der folgende: Durch die «stille» Reaktion des Acetylens an der Oberfläche dieser Katalysatoren wird ein grosser Teil des Acetylens vor der eigentlichen explosiven Zersetzung katalytisch in C_2 und H_2 gespalten. Der am Manometer als der zum explosiven Zerfall registrierte Druck setzt sich in Wirklichkeit zusammen aus dem vor dem explosiven Selbstzerfall gebildeten Wasserstoff und dem Druck des erhitzten noch unveränderten Acetylens, das dann explosiv zerfällt.

3. Der Einfluss von Metalloxyden auf den Zerfall.

Unter den verschiedenen Stoffen, wie sie in technischen Acetylenapparaturen vorkommen und die den explosiven Zerfall des Acetylens beeinflussen könnten, kommen neben Eisen und anderen Metallen noch Metalloxyde, hauptsächlich Rost, in Betracht. Aus diesen Erwägungen heraus haben wir einige orientierende Versuche mit Rost, Eisenoxyd (Fe_2O_3) und Hammerschlag (Fe_3O_4) angestellt. Die Erscheinungen, wie sie bei Gegenwart dieser Stoffe auftraten, sind indessen so komplexer Natur, dass ein abschliessendes Urteil über die Wirksamkeit dieser Oxyde zurzeit noch nicht möglich ist. Die mannigfaltigen Schwierigkeiten, die sich dabei in den Weg stellen, sind folgende:

Zum Vergleiche der verschiedenen katalytischen Wirksamkeit von Rost Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sollten Pulver mit bekannter Oberfläche pro Gramm angewendet werden können, um Unterschiede, die von der verschiedenen Oberflächengrösse herrühren, zu eliminieren. Eine genaue Bestimmung der Oberfläche solcher

²⁰⁾ C. 1925, II, 1588.

Pulver ist jedoch kaum möglich. Bei Anwesenheit von verschiedenen Oxyd-Pulvern dürfte der Betrag der Wärmeableitung infolge verschiedener Wärmeleitfähigkeit verschieden ausfallen, was von Einfluss auf die Lage der Grenzen des explosiven Zerfalles ist. Es ist ferner nicht gleichgültig, ob die Oxyde als Pulver oder als Körner angewandt werden. Die Metalloxyde bedecken sich bald mit einer Rußschicht, die ihrerseits den «stillen» Zerfall in die Komponenten katalysiert und den Wärmeableitungsbetrag verringert; diese Russ-

Fig. 6.

schicht verhindert oder hemmt die weitere Einwirkung von Acetylenmolekeln. Bei geeigneten Temperaturen tritt *Reduktion der Metalloxyde* ein, eventuell durch zuvor gebildeten freien Wasserstoff; ein Vorgang, der selbst wieder ausserordentlich kompliziert ist. Die Reduktion von Metalloxyden bleibt auf die Phasengrenzlinie Metall-Metalloxyd beschränkt²¹⁾. Von der Entwicklungsmöglichkeit dieser Grenzlinie hängt der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Dauernd gestört werden die Verhältnisse durch die Abscheidung von Russ; das reduzierte Metall selbst katalysiert

²¹⁾ Vgl. die Untersuchungen von G. M. Schwab, Z. physikal. Ch. [B] 1, 385 (1928).

den Zerfall des Acetylens in die Komponenten. Von grossem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner der Wassergehalt der Oxyde²²⁾.

Alle diese angeführten Faktoren sind zu berücksichtigen bei der Beurteilung des Einflusses von Metalloxyden auf den explosiven Selbstzerfall. Wir beschränkten uns vorläufig in Anbetracht solch komplizierter Verhältnisse mehr auf qualitativ-summarische Beobachtungen. Die Bedingungen waren dabei derart, dass die Metalloxyde, die als feine Pulver zur Anwendung kamen, durch das in den Reaktionskolben einströmende Acetylen aufgewirbelt wurden. Rost wurde durch Befeuchten und Stehenlassen von reduziertem Eisenpulver erhalten; nach gutem Durchmischen wurde er im Hochvakuum bei 500° getrocknet. Fe_2O_3 gelangte als feines Mehl zur Anwendung, Fe_3O_4 als etwas gröberes Pulver; beide Oxyde wurden zuerst im Hochvakuum bei hoher Temperatur von Wasser befreit. Einige der mit diesen Oxyden erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 6 aufgezeichnet. Kurven a und b, erhalten bei 530°, zeigen, dass eine schwache Druckerhöhung während der Reaktion eintritt, die wohl der Bildung von Kohlendioxyd, Wasserdampf und Wasserstoff zuzuschreiben ist. Eine Verpuffung unter Feuererscheinung trat nicht ein. Hammerschlag katalysiert in den ersten Reaktionsphasen die Polymerisation, später tritt, wie an der Verflachung der Kurve zu ersehen ist, «stille» Zersetzung in C_2 und H_2 ein. Die Kurven d und e wurden unter Bedingungen erhalten, bei denen bei Abwesenheit der Oxyde Verpuffung hätte eintreten sollen. Eine solche wurde jedoch nicht beobachtet. Charakteristisch ist auch hier die bei e (Fe_3O_4) auftretende Polymerisation ganz zu Beginn des Versuches (Drucksenkung). Die Wirksamkeit der beiden Oxyde ist nur bedingt miteinander zu vergleichen, weil sie nicht in gleicher Verteilung angewandt werden konnten. Die Oberfläche des verwendeten Fe_2O_3 war jedenfalls um ein Vielfaches grösser als diejenige des Hammerschlages. Der Unterschied in der Wirksamkeit scheint aber bald nachzulassen; zum Teil tritt

²²⁾ Vgl. die Reduktion von Kupferoxyd: Okayama, Z. El. Ch. 34, 294 (1928) und Pease und Taylor, Am. Soc. 43, 2179 (1924).

reichliche Abscheidung von Russ ein, der die Spaltung in C_2 und H_2 katalysiert (plötzliche Verflachung der Druckkurve). Fe_2O_3 ist bedeutend weniger polymerisationsbeschleunigend als Fe_3O_4 ; trotz grösserer Oberfläche des ersteren ist die Kurve weniger steil als mit Fe_3O_4 (vgl. Fig. 7). Ohne Zusätze tritt ein Druckabfall ein, wie ihn Kurve *a* darstellt. In keinem Falle konnte bei Zusatz solcher Oxyde eine Herabsetzung der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles konstatiert werden, wenigstens nicht bei den hier angewandten Temperaturen und Drucken.

Rimarski und *Konschak* ²³⁾ haben kürzlich festgestellt, dass bei hohen Drucken die Verpuffungstemperaturen bei Gegenwart von Metalloxyden wie Eisenoxyd, Rost, Kupferoxyd usw. um mehrere hundert Grad erniedrigt werden können; in scheinbarem Widerspruch zu unseren Feststellungen. Nach unserem Dafürhalten stellen die Versuche *Rimarski's* jedoch eine Art Initialzündung dar, zu vergleichen etwa der Explosion einer grossen Menge Knallgas, verursacht durch eine Spur aktiven Platins. Die an der Oberfläche der Metalloxyde mit grosser Geschwindigkeit stattfindenden verschiedenartigen stark exothermen Reaktionen (siehe S. 78) führen notwendigerweise zu einer starken lokalen Ueberhitzung, und so kann schliesslich in der Umgebung der Katalysatoren die Temperatur des explosiven Selbstzerfalles erreicht werden. Wenn dann noch unverändertes Acetylen von hohem Drucke vorhanden ist, ist die Möglichkeit zur Ausbreitung der lokalen Verpuffung auf die ganze Gasmasse gegeben. *Von einer Erniedrigung der wahren Verpuffungstemperatur durch Metalloxyde kann also genau genommen nicht gesprochen werden.* Bei unseren Versuchen mit Metalloxyden lagen die Verhältnisse derart, dass die Konzentration an unverändertem Acetylen infolge schnell verlaufenden heterogenen Reaktionen an der Metalloxydoberfläche so rasch sinkt, dass es, auch wenn noch an den Oxydteilchen lokale Ueberhitzung auftritt, nicht mehr zu einem Eintreten und einer Ausbreitung der Verpuffung kommen kann, weil der Partialdruck an unverändertem Acetylen nicht mehr genügend

hoch ist. Im Gebiete hoher Temperaturen und tiefer Drucken wird diese Partialdruckverminderung die Wahrscheinlichkeit eines explosiven Selbstzerfalls besonders stark herabsetzen, weniger bei tieferen Temperaturen und hohen Drucken, wo sie keinen so grossen Einfluss hätte. Dies ist wohl die Ursache dafür, dass bei unsern Versuchsbedingungen Metalloxyde die Grenzen des explosiven Selbstzerfalles scheinbar hinaufsetzen.

Aus dem eben Dargelegten geht wohl zur Genüge hervor, wie ausserordentlich kompli-

Fig. 7.

ziert die Verhältnisse sich gestalten können und wie vorsichtig man bei der Deutung der Versuchsergebnisse zu Werke gehen muss.

4. Der Einfluss der Verunreinigungen des Rohacetylen auf den explosiven Selbstzerfall.

Das bei der Entwicklung aus Carbid entstehende Rohacetylen enthält eine Reihe von Verunreinigungen wie Wasserdampf, Phosphorwasserstoffe, Siliciumwasserstoffe, Ammoniak u. a., die speziell bei der Herstellung von gelöstem Acetylen sehr sorgfältig entfernt werden müssen. Es ist von Wichtigkeit, zu wissen, inwieweit diese Verunreinigungen die Lage der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles zu beeinflussen vermögen. Zur Abklärung dieser Frage wurde Acetylen aus Carbid ent-

²³⁾ Autogene Metallbearbeitung 23, Heft 13, 211 (1930).

wickelt unter Bedingungen, bei denen ein besonders unreines, feuchtes (aber sauerstofffreies!!) Acetylen²⁴⁾ entstehen musste (das Wasser wurde in evakuiertem Kolben auf Carbid tropfen gelassen, das sich dabei stark erhitzen konnte).

Für dieses unreine Acetylen wurden einige

seren Streuungsfehlern behaftet sind, eine leichte Erschwerung der Verpuffung ein. Auch reines feuchtes Acetylen weist ungefähr dieselben Verpuffungsgrenzen auf wie reines trockenes Acetylen. In keinem Falle jedoch konnte eine Erleichterung des explosiven Selbstzerfalles festgestellt werden.

Fig. 8.

Punkte des explosiven Selbstzerfalles bestimmt (vgl. Fig. 8). Dabei zeigte es sich, dass Unterschiede gegenüber reinem, trockenem Acetylen kaum wahrnehmbar sind. Höchstens tritt im Gebiete tiefer Temperaturen und hoher Drucke, wo die Bestimmungen stets mit grös-

²⁴⁾ Das feuchte Acetylen enthielt 0,52 Vol.-Proz. Phosphor- und 0,12 Vol.-Proz. Schwefelwasserstoff.

Nach den Untersuchungen von Rimarski (l. c.) bestehen ähnliche Verhältnisse auch bei Initialzündung. Auch hier konnte keine Erleichterung des explosiven Zerfalles durch kleine Verunreinigungen, wie die erwähnten, festgestellt werden, im Gegenteil trat eher leichte Erschwerung ein, d. h. es waren bei Anwesenheit der Verunreinigungen etwas höhere

Drucke zur Ausbreitung der Verpuffung notwendig als bei Anwendung reinen Acetylen. Früher wurden nämlich bei Explosionen von Acetylenapparaturen gerne die Verunreinigungen des Rohacetylen, besonders die selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe, für die Einleitung der Explosion verantwortlich gemacht. Die vorliegenden Untersuchungen sowie diejenigen anderer Forscher zeigen indessen, dass (bei Abwesenheit von Sauerstoff!) aus dieser Richtung keine Gefahr drohen kann, wenn es sich um Acetylen aus normalem Handelskarbid, das den Normen entspricht, handelt.

5. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Lage der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles.

Bei der Entwicklung des Acetylen aus Carbid besteht, besonders bei der Inbetriebsetzung des Entwicklers, stets die Gefahr, dass das Acetylen mit Luft verunreinigt wird. Auch durch undichte Rohre usw. kann eine Beimischung geringer Mengen Luft erfolgen. Solche Verhältnisse, auch wenn sie nach Möglichkeit vermieden werden sollten, sind in technischen Betrieben unter Umständen doch möglich, und es ist daher von Wichtigkeit, den Einfluss von Luft bzw. Sauerstoff auf die Explosionsfähigkeit des Acetylen genau zu kennen. Dies veranlasste uns, den Einfluss von Luft bzw. Sauerstoff auf die Lage der Grenzen des explosiven Zerfalles in einigen Versuchen zu studieren. Besonderes Interesse dabei beanspruchten die Uebergänge von Selbstzerfall in Selbstentzündung.

Dixon und Coward²⁵⁾ fanden, dass die Selbstentzündungstemperatur von Acetylen-Luftgemischen bei ungefähr 430° liegt, also bedeutend niedriger als die tiefsten von uns beobachteten Selbstzerfallstemperaturen. Daher war zu erwarten, dass mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff eine entsprechende Erniedrigung der Verpuffungsgrenze eintrete.

Bei Gegenwart von geringen Mengen Sauerstoff besteht nun der Vorgang, den man summarisch als Verpuffung bezeichnen kann, genau genommen aus zwei scharf auseinander zu haltenden Prozessen:

1. der Oxydation,
2. dem explosiven Selbstzerfall.

²⁵⁾ Soc. 95, 519 (1909).

Je nach den Bedingungen kann die Oxydation eine langsame sein («langsame Verbrennung») oder eine Selbstentzündung. Eine Entscheidung, ob erstere oder letztere stattfindet, bereitet grösste Schwierigkeiten. Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen folgt der Oxydation bei passenden Temperaturen und Drucken ein explosiver Selbstzerfall. Wie vorher die Polymerisation allein, so ist es nun vorzüglich die Oxydation, die zu einer starken Ueberhitzung des Gasgemisches führen kann, so dass das noch unveränderte Acetylen auf den Temperaturbereich der Polymerisation und des explosiven Selbstzerfalls erhitzt wird. Ist dann der Partialdruck an unverändertem Acetylen noch genügend hoch, so verpufft es, andernfalls polymerisiert es sich entweder vollständig (wenn die Dauer der Erhitzung eine genügend lange war) oder nur teilweise, wobei der Rest unverändertes Acetylen bleibt. Sind Temperatur und Druck niedrig, so tritt langsame Verbrennung und Polymerisation ein. Je nach den gewählten Bedingungen wickeln sich also die bei Sauerstoffanwesenheit eintretenden Reaktionen in dieser oder jener Richtung ab, und man erkennt leicht die grosse Mannigfaltigkeit in dieser Hinsicht.

Die Oxydation führt, wenn Sauerstoffmangel herrscht, über sauerstoffhaltige Zwischenprodukte zur Bildung von Wasser und Russ. Mit zunehmenden Sauerstoffkonzentrationen wird auch der Kohlenstoff schliesslich oxydiert. Bei der Bildung des Wassers und der Oxyde des Kohlenstoffs durch Oxydation eines Teiles des Acetylen wird eine beträchtliche Wärmemenge frei, eine viel grössere, als wenn derselbe Teil sich polymerisieren würde. Die Folge davon ist eine starke Herabsetzung der Verpuffungsgrenzen selbst durch sehr geringe Sauerstoffmengen. Dies tritt besonders in demjenigen Bereiche ein, wo eine geringe Erhöhung der Temperatur die Neigung zur Verpuffung stark erhöht, also vor allem bei hohen Drucken und tieferen Temperaturen.

In Fig. 9 finden sich neben der Grenzlinie des explosiven Zerfalls von reinem Acetylen diejenigen für einige Acetylen-Sauerstoff- und Luftgemische aufgezeichnet. Der ausserordentlich grosse Einfluss schon sehr geringer Luftmengen geht daraus deutlich hervor. Dabei ist

es einzig der in der Luft enthaltene Sauerstoff, der die starke Erniedrigung der Verpuffungsgrenze bewirkt; denn fast derselbe Effekt wird erzielt durch eine entsprechende Menge reinen Sauerstoffes (vgl. Kurve für 10 Proz. Luft von 2,1 Proz. O_2). Bei höheren Luftkonzentrationen macht sich natürlich mehr und mehr die starke Verdünnung der Gase mit Stickstoff bemerkbar. Daher erniedrigt eine bestimmte Sauer-

die Kurven für grössere Sauerstoffkonzentrationen mit steigender Temperatur einen schwachen Anstieg, statt, wie man erwarten sollte, eine weitere Senkung. Dieser Anstieg ist indes durch sekundäre Faktoren herbeigeführt, ähnlich wie die Abflachung der Selbstzerfallkurve des reinen Acetylens im Gebiete hoher Temperaturen. Denn auch bei der Bestimmung von Selbstzündtemperaturen macht sich die

Fig. 9.

stoffmenge die Verpuffungsgrenzen stärker als eine Luftmenge mit entsprechendem Sauerstoffgehalt.

Die Kurven, erhalten bei Anwesenheit grösserer Mengen Luft und Sauerstoff, zeichnen sich aus durch äusserst steilen Abfall gegen die Gebiete hoher Temperaturen hin. Es ist bemerkenswert, wie in einem so engen Temperaturintervall (z. B. bei 30 Proz. Luft 320—360°) der zur Verpuffung notwendige Druck so rasch sinkt. Nach einem minimalen Druckwert zeigen

grosse Schwierigkeit geltend, das Gasgemisch unendlich rasch auf die betreffende Temperatur zu erhitzen, um die vorangehende «langsame Verbrennung» und eventuell auch Polymerisation auf einen möglichst geringen Betrag einzuschränken. Die registrierten Drücke sind bei so hohen Temperaturen zu hoch und müssten um den Druckbetrag der Reaktionsprodukte der vorangehenden langsamen Verbrennung und Polymerisation vermindert werden. Dass solche störenden Erscheinungen vor allem

bei höheren Temperaturen und tiefen Drucken auftreten, kann seinen Grund u. a. darin haben, dass unter diesen Bedingungen die Erhitzungszeit des Gasgemisches eine zu lange ist, weil letzteres in Anbetracht des geringen erforderlichen Druckunterschiedes zwischen Kompressions- und Reaktionsgefäss nur langsam in letzteres einströmt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, dass ein grosser Teil des Acetylen in langsamer Verbrennung und Polymerisation reagiert. Diese Vorreaktion kann, wie schon erwähnt, dadurch auf ein Minimum reduziert werden, dass man die Anheizzeit des Gasgemisches möglichst verkürzt. Dies kann teilweise durch Anwendung weiter Zuführungsrohre und weiter Hahnbohrungen erreicht werden, damit das Gasgemisch möglichst rasch und ungehindert in das evakuierte Reaktionsgefäss strömen kann ²⁶⁾.

Die Grenze der Selbstentzündung eines 30-proz. Luft-Acetylgemisches ist fast dieselbe wie für ein 50-proz., offenbar befindet man sich hier in demjenigen Konzentrationsgebiete, wo eine weitere Erhöhung der Luftkonzentration wieder eine Erschwerung der Selbstentzündung, d. h. eine Erhöhung der Selbstentzündungstemperaturen hervorruft.

Von grosser Wichtigkeit für die Auswirkung der Verpuffung oder Explosion von Acetylen-Luft-Gemischen ist die Druckentwicklung. Bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen ist in dieser Hinsicht keine starke Verschiedenheit vom explosiven Zerfall von reinem Acetylen zu erwarten. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen dürfte jedoch eine starke Drucksteigerung eintreten. Zwar verläuft die Oxydation (bei vollständiger Verbrennung) unter Volumverminderung:

doch führt die plötzlich entwickelte hohe Reaktionswärme zu einer stärkern Temperatur- und Druckerhöhung, als dies beim Zerfall von

reinem Acetylen der Fall wäre. Natürlich wird dabei auch die Geschwindigkeit, mit der Selbstentzündung und Selbstzerfall sich abspielen, von ausschlaggebender Bedeutung sein. Die Ueberhitzung mit entsprechender Druckerhöhung wird z. B. bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit geringer sein als bei grosser, wo eine wirksame Ableitung der Reaktionswärme weniger gut möglich ist. Es ist beabsichtigt, die bei der Selbstentzündung und dem Selbstzerfall eintretende Druckentwicklung noch näher zu studieren; ihre Auswirkung ist in der Technik von grosser Bedeutung.

Alle Oxydationen, tragen sie den Charakter einer langsamen Verbrennung oder einer Selbstentzündung, weisen das gemeinsame Merkmal auf, dass sie schon gegen Spuren bestimmter Verunreinigungen sehr empfindlich sind. In der Regel äussert sich dies darin, dass starke Verzögerungen, Induktionsperioden auftreten, mit Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten. So können z. B. durch bestimmte Zusätze wie Blei-tetraäthyl u. a. die Selbstzündtemperaturen von Kohlenwasserstoffen stark heraufgesetzt und die Tendenz zur Explosion verringert werden.

Man könnte sich fragen, ob die im Rohacetylen enthaltenen Verunreinigungen ähnliche Wirkung ausüben, oder ob z. B., wie man früher vermutete, durch die selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe eher eine Erleichterung der Selbstentzündung und Explosion eintrete, beispielsweise wie durch Zusätze von Peroxyden die Selbstentzündungstemperaturen von Kohlenwasserstoffen stark erniedrigt werden.

Zur vorläufigen Prüfung dieser Frage wurden die Selbstzündtemperaturen eines Gemisches, bestehend aus 50 Proz. Luft und 50 Proz. feuchtem Rohacetylen (entwickelt wie schon beschrieben), bestimmt, unter Anwendung derselben Versuchsanordnung, mit der die Verpuffungskurven in Fig. 9 erhalten wurden. Wie die linksstehende Kurve in Fig. 8 zeigt, ist eine Verschiebung der Verpuffungsgrenze, wenigstens bei den angewandten Bedingungen, nicht zu konstatieren. Eine merkliche Erhöhung des Gefahrmomentes bei Anwendung unreinen Acetylen besteht in dieser Hinsicht keineswegs, eher tritt eine schwache Gefahrverminderung ein.

²⁶⁾ Solche weiten Zuführungsrohre, deren aus dem Ofen herausragender Teil Zimmertemperatur besitzt, sind anderseits besonders bei gasanalytischen Bestimmungen äusserst störend, weil sie gegenüber dem Reaktionsgefäss einen verhältnismässig grossen schädlichen Raum darstellen. Ein grosser Teil des Gases befindet sich so auf Zimmertemperatur und strömt in unkontrollierbaren Mengen ins Reaktionsgefäss, vor allem dann, wenn in letzterem infolge Polymerisation der Druck sinkt.

Zusammenfassung.

An Hand einer statischen Versuchsmethodik wurde die jedem Selbstzerfall des Acetylens vorausgehende Polymerisation untersucht, die Polymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und der Einfluss von Katalysatoren studiert. In Glasgefässen verläuft die Polymerisation unter charakteristischem Druckabfall in homogener Phase und ist wahrscheinlich bimolekular.

Unter bestimmten Bedingungen, die diskutiert werden, folgt der Polymerisation ein stürmischer, unter Feuererscheinung und starker Wärmeentwicklung vor sich gehender Zerfall des Acetylens in seine Komponenten.

Das Druck- und Temperaturgebiet, innerhalb dessen dieser explosive Selbstzerfall, der in der Regel den Charakter einer Verpuffung hat, eintritt, wurde festgelegt. Die so erhaltenen Grenzen des explosiven Selbstzerfalls weisen denselben Verlauf wie Selbstentzündungen auf; d. h. mit zunehmender Temperatur sinkt der zur Einleitung der Verpuffung notwendige und hinreichende Druck stetig. *Unter 530° trat unter 3 Atm. Gesamtdruck keine Verpuffung ein; bei 550° trat sie bei 2,5 Atm., bei 600° bei*

1,5 Atm. und bei 700° schon bei 0,6 Atm. ein.

Der Einfluss von Russ und Eisen auf die Lage der Verpuffungsgrenzen wurde studiert und erörtert. Diese Stoffe katalysieren die (relativ) langsame, nichtexplosive Zersetzung des Acetylens in seine Elemente und hemmen, speziell bei höheren Temperaturen, scheinbar den homogenen explosiven Zerfall. In ähnlicher Weise wirken die Oxyde des Eisens.

Eine merkliche Beeinflussung der Verpuffungsgrenzen durch die im Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen (Wasserdampf, Phosphor- und Siliciumwasserstoffe, Schwefelwasserstoff u. a.) liess sich nicht feststellen.

Ausserordentlich gross ist jedoch der Einfluss geringer Sauerstoff- bzw. Luftmengen. Je nach dem Sauerstoffgehalt findet eine mehr oder weniger starke Herabsetzung der Verpuffungsgrenzen statt (bis über 200°). Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt tritt der eigentliche Selbstzerfall gegenüber der Selbstentzündung (Oxydation) mehr und mehr zurück. Die im Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen üben auch auf die Lage der Selbstentzündungstemperaturen keinen grossen Einfluss aus.

Résumé.

A l'aide d'une méthode statique, les auteurs de cette conférence ont étudié la polymérisation qui précède chaque décomposition explosive d'acétylène, déterminé la vitesse de polymérisation à différentes températures et recherché l'influence des catalyseurs. Dans des ampoules de verre, la polymérisation se produit sous une chute de pression caractéristique, en phase homogène, et est probablement bimoléculaire.

Dans certaines conditions, qui sont discutées, à la polymérisation succède la décomposition explosive de l'acétylène en ses éléments, avec production de flamme et fort dégagement de chaleur.

Les expérimentateurs ont déterminé quelles étaient les limites de pression et de température entre lesquelles s'opère cette décomposition spontanée explosive qui, généralement, a le caractère d'une déflagration. On constate que ces limites donnent la même courbe que celle des inflammations spontanées, c'est-à-dire qu'augmente quand la température est augmenté, la pression nécessaire et suffisante pour produire la déflagration s'abaisse d'une manière constante. *Au-dessous de 530°, il ne se produit aucune déflagration*

Summary.

The authors of this paper undertook first a study of polymerisation which precedes any kind of explosive decomposition of acetylene. By application of a static method it was possible to determine the speed of polymerisation at varying temperatures and to investigate the role played by various catalysts. With a typical reduction of pressure, polymerisation (carried out in glass vessels) takes place in homogeneous phase, most probably a bimolecular reaction.

Under certain conditions which are discussed, polymerisation is followed by an explosive decomposition of the acetylene into its components, a fast reaction accompanied by a flame, and evolution of heat.

In a number of experiments the limits of pressure and temperature were determined, within which this spontaneous explosive decomposition (which has usually the character of an explosion and not of a detonation) takes place. These limits are represented by a curve similar to that obtained e. g. by the auto-ignition of air-fuel mixtures, that is to say, when the temperature is raised, the pressure which is necessary and sufficient to produce the explosion, falls in a

sous une pression totale de 3 atm.; à 550°, elle se produit à 2,5 atm.; à 600°, à 1,5 atm. et à 700°, déjà à 0,6 atm.

Les auteurs ont étudié aussi l'influence de la suie et du fer sur la variation des limites de déflagration. Ces éléments catalysent la décomposition non explosive, lente (relativement), de l'acétylène en ses éléments et empêchent probablement qu'il y ait décomposition homogène explosive, surtout à des températures assez élevées. Les oxydes de fer agissent d'une façon analogue.

On n'a pas constaté d'influence sensible sur les limites de déflagration qui serait due aux impuretés existant dans l'acétylène brut, (vapeur d'eau, hydrogène phosphoré et silicié, hydrogène sulfuré). Mais les moindres quantités d'air et d'oxygène ont une influence considérable. Suivant la teneur en oxygène, les limites de déflagration sont plus ou moins abaissées (jusqu'à plus de 200°). Si cette teneur augmente, la décomposition spontanée proprement dite — par opposition à l'inflammation spontanée (oxydation) — diminue de plus en plus. Les impuretés de l'acétylène brut n'influencent également pas beaucoup les limites de température d'inflammation spontanée.

constant manner. Below 530° C no explosive decomposition takes place when the total pressure is below 3 atm.; at 550° it takes place at a pressure of 2,5 atm., at 600°, at 1,5 atm. and at 700° at a pressure of only 0,6 atm.

The authors also studied the effect of soot and iron on the variation of the explosive limits. Soot and iron catalyse the non-explosive and comparatively slow decomposition of acetylene into its components and probably prevent any homogeneous explosive decomposition, especially at fairly high temperatures and low pressures. Oxides of iron behave in a similar manner.

The writers could not notice any marked effect on the explosive limits which might be due to the impurities present in crude acetylene (e. g. water vapour, phosphorated and silicated hydrogen, sulphurated hydrogen).

But very small amounts of air or oxygen increase the tendency of explosion considerably, that is, the explosive limits are lowered (down to 200°), the degree of reduction varies according to the oxygen percentage. When the percentage of oxygen is raised, the spontaneous decomposition changes partly into an inflammation (oxidation). The impurities in the crude acetylene do not greatly affect the explosive limits of acetylene.

Diskussion.

A. Gandillon, président: Je voudrais remercier tout spécialement M. le professeur Schläpfer et son collaborateur. C'est sur ma demande que tout ce travail a été entrepris; J'étais très heureux de trouver des collaborateurs d'une valeur aussi extraordinaire. Je vous laisse le soin d'apprécier la portée technique de ce travail. Nous espérons que ces essais pourront être continués et que d'autres communications en seront la suite.

Anmerkung. Für die Fortsetzung der Diskussion siehe IV. Teil, Vorträge der Prof. P. Schläpfer und C. F. Keel, über «Die periodischen Revisionen der Acetylenflaschen».

Note. Pour la suite de la discussion, voir la IVème partie, conférences de MM. les prof. P. Schläpfer et C. F. Keel, sur les «Révisions périodiques des bouteilles d'acétylène dissous».