

314. A. Mitscherlich: Ueber den Verbrennungspunkt.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich mit den Verbrennungserscheinungen und den Produkten, die durch dieselben entstehen. Bei diesen Prozessen spielt eine hervorragende Rolle der Verbrennungspunkt; über diesen habe ich zunächst der chemischen Sektion der 47. Naturforscherversammlung¹⁾ einige Gesamtergebnisse meiner damaligen Untersuchungen in kurzen Umrissen vorgetragen. In einigen Berichten werde ich jetzt die Untersuchungen über denselben, welche zum Abschluss gebracht sind, vorführen.

Unter Verbrennungspunkt eines Körpers verstehe ich die Temperatur, bei der derselbe zuerst freien reinen Sauerstoff aufnimmt, mag diese Aufnahme nun in einer Oxydation des unzersetzten Körpers beruhen, oder mag sie unter Zerlegung desselben vor sich gehen; mag diese langsam unter schwer beobachtbarer Wärmeerzeugung oder schnell unter heftiger Wärme- und Lichtentwicklung entstehen. Die Lichtentwicklung wird häufig in den Begriff der Verbrennung hineingezogen. Da dieselbe aber, wie ich später zeigen werde, von nebensächlichen Umständen abhängt, so darf sie nicht als Erforderniss für die Verbrennung oder den Verbrennungspunkt gelten.

Obleich seit langer Zeit die Verbrennungserscheinungen mit der grössten Aufmerksamkeit studirt werden, so finden wir doch nur bald hier bald dort sehr vereinzelte Angaben über die Temperatur, bei der ein Körper sich oxydiren oder verbrennen soll; genauere Untersuchungen fehlen uns hierüber gänzlich. Und selbst diese Angaben haben sich durch die später beschriebenen Beobachtungen fast alle als ungenau ergeben. Wenn bereits eine Temperaturbestimmung der Oxydation eines Körpers u. s. w. vorliegt, so werde ich darüber im Verlauf der Berichte Rechenschaft geben.

Der Grund dafür, dass man diesen Erscheinungen bis jetzt so wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, liegt wohl wesentlich in der Beobachtung, dass die Temperatur, die zur Einleitung des Verbrennungsprozesses nothwendig ist, je nach Umständen eine verschiedene sein kann. So wird bekanntlich die Entzündung des Wasserstoffs leicht durch fein vertheiltes Platin bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt, welche sonst nur bei sehr hohen Temperaturen entsteht. Ausserdem nahm man in der Regel an, dass die Verbrennung unter einfachen Verhältnissen meist nur bei nicht mehr bestimmbarer Temperatur vor sich geht.

¹⁾ Siehe Tageblatt Nr. 8 der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

In den später folgenden Besprechungen werde ich zeigen, dass der Verbrennungspunkt von der grössten Bedeutung zu werden verspricht, und dass er uns wichtigere Beiträge zur Kenntniss der einfachen Körper, der Entstehung ihrer Verbindungen und der Zusammensetzung der letzteren zu geben vermag, als Schmelzpunkt und Kochpunkt uns bis jetzt gegeben haben.

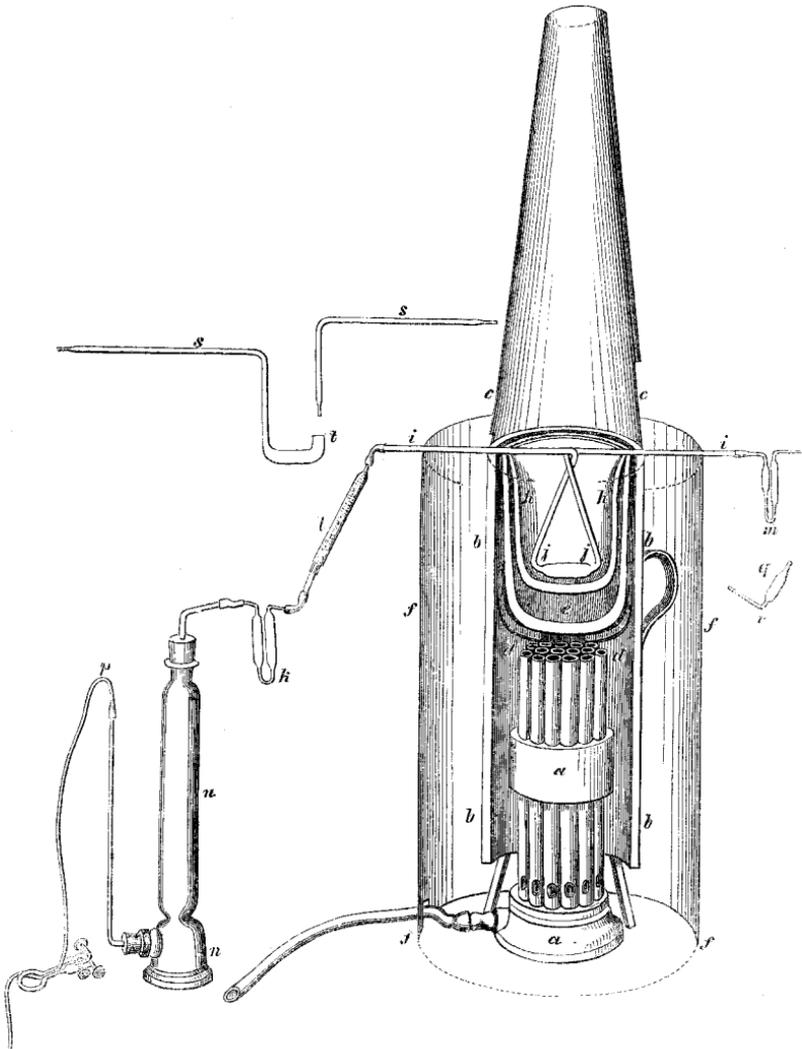
Erster Bericht.

Verfahren zur Bestimmung des Verbrennungspunktes.

Ehe ich die bei den Untersuchungen erhaltenen Resultate vorführe, will ich das Verfahren kurz angeben, durch welches sie gewonnen sind, und zunächst die Apparate beschreiben, welche zur Bestimmung des Verbrennungspunktes der Gasarten bei hohen Temperaturen erforderlich sind, und dann die Abänderungen angeben, welche dieselben bei andern Bestimmungen erleiden. Sie können bei diesen meist unverändert oder in einfacherer Zusammenstellung wieder angewendet werden.

Zur Bestimmung des Verbrennungspunktes der Gasarten bei hohen Temperaturen benutze ich einen grösseren Gasofen bestehend in einem Brenner *a* mit einem doppelten Mantel von Eisenblech *b*, über welchen letzteren ein Schornstein von Eisenblech *c* gestülpt werden kann. Die beigegebene Zeichnung besagt das Nähere. Die Gegenstände sind in dieser zum Theil im Durchschnitt und zum Theil in der Ansicht aufgenommen. Der Schornstein *c* hat auf der einen Seite einen Ausschnitt von unten mit der Weite von 15 mm. bis zur Höhe von 115 mm. und ferner noch andere ganz kleine Ausschnitte für später beschriebene Röhren *i* an den für diese erforderlichen Stellen. Um den ganzen Gasofen ist ein kreisförmig gebogener Schirm *f* von der Höhe des Ofens mit einem Ausschnitt für den Gas zuführenden Schlauch gestellt, welcher die starke Wärmeausstrahlung des Ofens mildert und die Luft, die zwischen Ofen und Schirm hindurch zu den Brennern gelangt, schon stark erwärmt. Auf Metallstäben *d* steht ein 123 mm. hoher und 80 mm. weiter Tigel *e* von Eisen, in welchem ein zweiter Tigel *h* von gezeichneter Form aus gebranntem und glasirtem Thone hängt. Theetassen sind von der Form und dem Material des letzteren sehr leicht zu beschaffen und erfüllen den Zweck vollkommen. Dieser Tigel *h* wird verdeckt mit einem kreisförmig ausgeschnittenen Eisenblech, welches auf der oberen Erweiterung des Tigels *h* ruht, und einen Durchmesser von 78 mm. hat. In diesem Blech ist ein Ausschnitt bis über die Mitte in der Weite von 14 mm. angebracht um dasselbe bei dem Rohr eines Thermometers vorbeizuschieben. Das Blech ist wegen seiner einfachen Form nicht besonders in der Zeichnung aufgeführt; ebenso ein dritter Tigel von derselben Form wie *h*, dessen Boden zum grössten Theil entfernt ist,

um der Kugel des Thermometers den Durchgang zu gestatten, und dessen Rand für eine oder zwei Röhren von der Form *i* bis zur nöthigen Tiefe an den betreffenden Stellen eingefleht ist. Derselbe wird umgekehrt auf den Tigel *h* gestellt und nach der Zusammenstellung der übrigen Apparate mit Ausnahme des Schornsteins *c* durch die Oeffnung im Boden mit lockerem Asbest gefüllt.



Ausser dieser Heizvorrichtung wird benutzt ein Druckthermometer mit einer Porzellan- kugel, dessen Construction ich in den wesentlichsten

Momenten bereits angegeben habe,¹⁾ und dessen ausführlichere Beschreibung demnächst erfolgen wird.

Die Kugel des Thermometers befindet sich im Thontiegel *h*, das Rohr an derselben geht durch die angegebene Oeffnung des Bedeckungsbleches, durch die Oeffnung des oberen Tiegels und nach rechtwinkliger Biegung durch den erwähnten grösseren Ausschnitt des Schornsteines.

Vermittelst des beschriebenen Gasofens wird nun eine sehr hohe Temperatur bewirkt. Zur Ausgleichung der durch diesen entstehenden einseitigen Erwärmung und zur Beseitigung einer einseitigen Abkühlung des Tiegels *h* sind die eben beschriebenen Eiurichtungen nothwendig geworden.

Um die auf den Verbrennungspunkt zu untersuchende Gasart den hohen Temperaturen auszusetzen wird ein Glasrohr *i* von sehr schwer schmelzbarem Glase mit enger Oeffnung und einer Erweiterung bei *j*, wie die Zeichnung angiebt, gebogen. Das Rohr *i* wird gegen die direkte Erwärmung durch die Flamme da, wo letztere Zutritt hat, durch einen um dasselbe gebogenen Streifen Eisenblech geschützt. Mit diesem Rohre steht mittelst eines Kautschukschlauchs, in dem sich etwas Asbest befindet, ein kleines Röhrchen mit wasserfreier Phosphorsäure *l* auf der einen Seite in Verbindung; an der andern Seite desselben und an dem Rohr *l* befinden sich, wie Zeichnung angiebt, zwei Uförmig gebogene mit etwas Schwefelsäure gefüllte Röhrchen *k* und *m*. In das Röhrchen *k* tritt die mit Sauerstoff gemengte Gasart durch den fast vollständig mit Wasser gefüllten Cylinder *n* mittelst eines Tubulus und des Kautschukschlauches *p* aus einem kleinen Gasbehälter hinein. Durch einen Quetschhahn findet die Regulirung des Gasstromes statt. In dem Uförmigen Rohre *m* lässt sich durch Veränderung des Standes der Flüssigkeit leicht erkennen, ob in dem Glasrohr *ij* eine Verdichtung der Gasart stattfindet, oder ob eine Explosion in demselben vor sich geht. Zur besseren Wahrnehmung des Schalles bei diesen wird das Rohr *m* zweckmässig entfernt. Davor, dass eine solche Explosion nicht gefährlich werden kann, schützen die kleinen Mengen Asbest in dem Kautschukschlauche zwischen Rohr *l* und *i*, welche das Weitergehen der Explosion fast immer verhindern, ferner das Phosphorsäurerohr *l*, das Uförmige Rohr *k* und bis zur vollkommenen Sicherheit der Cylinder *n*. Die Röhrchen *k* und *l* haben den Zweck die Gasart zu trocknen. Die Erweiterung des Rohres *ij* gestattet eine grössere Aufnahme der Gasarten, während Temperaturveränderungen ausserhalb des Tiegels *h* der geringen Menge des Gases im Rohre *i* wegen keine bemerkbare Veränderung des ganzen Gasvolumens bewirken. Scheidet sich durch den Ver-

¹⁾ Siehe Tageblatt Nr. 4 der 48. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

brennungsprozess ein fester oder flüssiger Körper im Rohre *ij* ab, so muss dasselbe wiederholt nach den entstandenen Verbrennungen gereinigt oder erneuert werden. Es gilt dies auch für alle nachfolgenden Bestimmungen.

Sollen Verbrennungspunkte bestimmt werden, so werden die Apparate nach Anbringen von ein, zwei oder mehr Röhren von der Form *ij* wie beschrieben zusammengestellt. Nachdem durch die Gasflammen die Erwärmung bewirkt und die Bestimmung gemacht ist, lässt man in der gleichen Zusammenstellung die erhitzten Apparate erkalten, damit nicht durch schnellere Abkühlung die Kugel des Thermometers springen kann.

Sobald der Verbrennungspunkt erreicht ist, verbrennt sehr schnell, meist plötzlich das Gasgemenge, da die Moleküle des Sauerstoffs und der Gasart sich dicht neben einander befinden. Ist das Gemenge des Sauerstoffs und der Gasart nicht zu verschieden von dem, welches der Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes entspricht, so tritt Entzündung unter Explosion ein.

Auf drei verschiedene Methoden kann jetzt der Verbrennungspunkt gefunden werden, entweder durch die mittelst Auge und Ohr wahrnehmbaren Entzündungen oder durch das Zurücktreten der Flüssigkeit im Rohr *m* oder durch Erkennung eines Verbrennungsproduktes.

Die erste Methode ist, wenn sie möglich, in den meisten Fällen als die bequemste vorzuziehen. Man lässt bei dieser durch Rohr *ij* einen nicht zu langsamen Gasstrom (ungefähr in jeder Secunde eine Blase im Rohr *k*) treten und beobachtet bei der Erwärmung die Temperatur der ersten und bei der Abkühlung die der letzten Explosion. Dieselbe Operation wird dann zur genauen Bestimmung unter ganz langsamer Erwärmung und Abkühlung in der Nähe der zuerst gefundenen Temperaturen wiederholt. Diese letzteren beiden Bestimmungen dürfen nicht um einen Grad von einander abweichen.

Ist der Verbrennungspunkt erreicht oder überschritten, so folgen die Explosionen regelmässig aufeinander.

Lässt sich der Verbrennungspunkt durch Explosionen nicht feststellen, so wird derselbe bei Gasarten, die bei der Verbrennung des Gasgemenges eine Verdichtung erleiden, durch Zurücktreten der Flüssigkeit im Rohre *m* erkannt, welche vorher in Folge der Ausdehnung der Gasarten durch die Wärme emporgedrängt wurde. Auch diese Beobachtungen werden zur genaueren Feststellung des Verbrennungspunktes unter ganz langsamer Steigerung der Temperatur wiederholt. Das Gasgemenge wird bei diesen Bestimmungen unter zeitweiligem Öffnen des Quetschhahnes häufiger erneuert.

Werden Gasgemenge untersucht, bei denen keine Explosion und keine Verdichtung bei der Verbrennung stattfindet, oder will man Erscheinungen beobachten, die eine sehr schwache Verbrennung geben,

so wird der Verbrennungspunkt durch Nachweisung eines Verbrennungsproduktes erkannt.

Für Körper, in denen durch gebildetes Wasser der Verbrennungspunkt nachgewiesen werden soll, wird nach dem sorgfältigen Trocknen von Rohr *ij* zwischen Rohr *l* und *i* ein innerhalb mit wasserfreier Phosphorsäure durch Schütteln wenig bestäubtes dünnes Glasrohr eingeschaltet und ein eben solches zwischen Rohr *i* und *m*. Die hierbei in Anwendung kommenden Kautschuckverbindungen werden mit Provençeröl durch Bepinseln stets gut bedeckt gehalten um die Diffusion des Wasserdampfes aus der atmosphärischen Luft in den Schlauch zu verhindern. Durch das erste Röhrchen wird zunächst erkannt, ob vollkommen trockene Gasarten in Rohr *ij* hineintreten, und durch das zweite, ob ein vollkommenes Trocknen des Rohres *ij* bewerkstelligt ist. Ist dies letztere bewirkt, so wird unter langsamem Hindurchleiten des Gasgemenges mittelst des Quetschhabns mit Hülfe des Durchsichtigwerdens der wasserfreien Phosphorsäure im zweiten Röhrchen das entstandene Wasser nachgewiesen.

Für Körper, in denen durch gebildete Kohlensäure der Verbrennungspunkt erkannt werden soll, wird bei der früheren Zusammenstellung der Apparate statt des Röhrchens *k* ein mit Kalilösung gefüllter Kaliapparat eingeschaltet, an dessen Ausgang ein Rohr angebracht ist, welches um jede Spur Kohlensäure aufzunehmen zusammengerolltes mit Kalilösung getränktes Filtrirpapier enthält. Statt des Röhrchens *m* wird weiter ein Röhrchen *qr* in der angegebenen Form befestigt, welches Barytwasser enthält und häufig erneuert werden muss. Durch einen weissen ringartigen Beschlag bei *r* und später durch eine Trübung der Lösung, herrührend von der entstandenen kohlen-sauren Verbindung wird jede Spur von gewonnener Kohlensäure nachgewiesen und eine starke Entstehung derselben durch eine weisse um jede Blase sich bildende Haut erkannt.

Sind Gasarten auf den Verbrennungspunkt zu untersuchen, welche hierzu keiner hohen Temperatur bedürfen, so sind die beschriebenen Apparate angemessen zu vereinfachen. Liegt der Verbrennungspunkt unter 300° , so wird die bekannte aus $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Kadmium, 2 Theilen Zinn, $7\frac{1}{2}$ Theilen Wismuth und 4 Theilen Blei bestehende Metalllegirung, welche bei 70° ungefähr schmilzt in den Tigel *h* gethan und die Erwärmung statt durch den Ofen mittelst eines stärkeren Brenners bewirkt, wobei ein Umrühren der Legirung zweckmässig ist, um überall die gleiche Temperatur zu erzielen. Hierbei muss die Porzellankugel des Thermometers sorgfältig vorgewärmt und abgekühlt werden, damit dieselbe nicht springen kann. — Nach dem Gebrauche muss die Legirung ausgeschüttet werden, weil dieselbe beim Festwerden das Gefäss zersprengt. Für sehr hohe Temperaturen eignen sich Legirungen nicht, weil sie zu stark verbrennen und die Oxyde

die Porzellankugel des Thermometers angreifen. Für Temperaturen zwischen 180 bis 450^o kann man eine Legirung von einem Theil Zinn und einem Theil Blei zweckmässig verwenden, weil sie bei einem geringen Preise in dem Tigel stets bleiben kann. Liegt der zu bestimmende Verbrennungspunkt unter 70^o, so wird zur Erwärmung von Rohr *ij* nur ein einfaches Wasserbad benutzt; auch hierbei muss für fleissiges Umrühren Sorge getragen werden.

Soll der Verbrennungspunkt flüssiger oder fester Körper bestimmt werden, so wird die beschriebene Vorrichtung in folgender Weise abgeändert.

Bei der Untersuchung von leicht flüchtigen Körpern bringt man dieselben statt Schwefelsäure in das Röhrchen *k* hinein, welches, wenn erforderlich, durch ein Wasserbad erwärmt werden kann. Sauerstoff lässt man nach Entfernung von Cylinder *n* durch dasselbe im langsamen Strome treten und bestimmt wie beschrieben aus einem auftretenden Verbrennungsprodukt den Verbrennungspunkt.

Bei schwer flüchtigen Körpern fällt auch Röhrchen *k* fort. Dafür ist Rohr *ji* nach *l* hin etwas weiter. Die sorgfältig getrocknete Substanz wird in den weiten Theil desselben gebracht, und dann wie eben angegeben der Verbrennungspunkt bestimmt, indem die Substanz nach Bedürfniss erwärmt wird.

Nicht flüchtige Körper, deren Verbrennungspunkt durch ein gasförmiges Verbrennungsprodukt bestimmt werden soll, werden fein zerrieben und gut getrocknet in die Erweiterung *j* des zuletzt beschriebenen Röhrchens gebracht, dann weiter getrocknet und der Verbrennungspunkt derselben bei einem langsamen Sauerstoffstrom durch die Verbrennungsprodukte erkannt. Findet Verbrennung solcher Körper ohne Entstehung gasförmiger Produkte statt, wie bei der Verbrennung von Metallen u. s. w., so erleidet das Rohr *ij*, bei dem *i* jetzt wieder überall einen kleinen inneren Durchmesser hat, folgende Abänderung. Anstatt dass die Erweiterung *j* an beiden Seiten an *i* angeschmolzen ist, ist das dünne Rohr, wie Zeichnung *st s* zeigt, in die Erweiterung bei *t* gut eingeschliffen. Bei solchen Körpern, deren Verbrennungspunkt nicht sehr hoch liegt, kann die Biegung, welche Rohr *i* zu Bestimmungen bei hohen Temperaturen hat, fortfallen und die einfachere Biegung, wie Zeichnung *st s* angiebt, bekommen. Nachdem die zu untersuchenden vollständig oxydfreien Körper in möglichst fein vertheiltem und trockenem Zustande in die Erweiterung bei *t* eingeschüttet sind, wird der Schliff eingepasst und das Rohr vorsichtig in die Legirung gebracht. Dieselbe tritt nicht durch den Schliff in das Rohr, verhindert aber jedes Austreten von Gasarten zwischen beiden Schliffen. Nach dem abermaligen Trocknen im Kohlen säure- oder Stickstoffstrom, wenn ein Luftstrom nicht gebraucht werden kann, wird Sauerstoff hineingelassen und nach Abstellung des Stromes

die Sauerstoff-Aufnahme durch Zurücktreten der Flüssigkeit im Röhren *m* erkannt. Eine zweite Bestimmung wird zweckmässig mit neuer Substanz gemacht, da das entstandene Verbrennungsprodukt leicht den Verbrennungspunkt verändert.

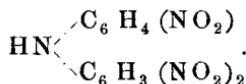
Nach dem beschriebenen Verfahren sind, wenn es nicht besonders angegeben ist, unwichtige Abänderungen abgerechnet, alle später folgenden Bestimmungen gemacht. Ist das Verfahren für den einen oder den anderen Körper wesentlich geändert, so wird eine solche Abänderung bei Angabe des Verbrennungspunktes beschrieben werden.

315. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

V.

Einwirkung des α -Dinitrochlorbenzols auf das Metanitranilin (Schmelzp. 108°), sowie auf das Dinitranilin (Schmelzp. $180-81^{\circ}$). Darstellung des α -Dinitrophenylmetanitranilins



Die Nitraniline, die ich in den nachfolgenden Versuchen mit α -Dinitrochlorbenzol zur Wechselwirkung brachte, boten ganz neue Gesichtspunkte dar; durch die an den Benzolkern getretenen, electronegativen Nitroylgruppen ist ihre Basicität geschwächt oder, wie bei dem Dinitranilin, vollständig verloren gegangen. Es war deshalb höchst interessant, den Effect festzustellen, der von diesen Verbindungen auf nitrirte, halogenisirte Kohlenwasserstoffe ausgeübt wird.

Um zunächst zu erfahren ob auch diese Körper in der Kälte aufeinander einwirken, wurden 1 Grm. Nitranilin und 1,5 Grm. α -Dinitrochlorbenzol mit kaltem Alkohol behandelt; es trat hierbei jedoch nicht die geringste Reaction ein. Hierauf wurden die in Alkohol gelösten Substanzen lange Zeit gekocht; nach dem Erkalten schieden sich indessen beide in den ihnen eigenen Krystallen wieder aus, und es war hieraus schon zu ersehen, dass sich die Körper nicht gegenseitig umgesetzt hatten. Es war somit nicht mehr daran zu denken unter diesen gewöhnlichen Bedingungen eine Umsetzung der Körper zu erzielen; ihre alkoholische Lösung wurde deshalb in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Explosionsofen bis auf 150° erhitzt. Nach 10stündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet; es war kein Druck in derselben, und aus der alkoholischen Auflösung wurden auch jetzt noch beide Körper in Substanz wieder erhalten.