

218. Walther Hempel: Verbrennungen unter hohem Druck.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Es ist bekannt, dass bei der Verbrennung von Schwefel neben schwefliger Säure nicht unerhebliche Quantitäten von Schwefelsäureanhydrid gebildet werden und dass bei der Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas oder Kohle mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann, dass Spuren von salpetriger Säure entstehen. Der Verfasser hat untersucht, welchen Einfluss die Erhöhung des Druckes auf diese Erscheinungen hat.

Die Verbrennungen des Schwefels wurden in trockenem Sauerstoff in eisernen Gefässen ausgeführt, die Verbrennungen des Stickstoffs in einem aus einem Stück Gussstahl ausgebohrten im Innern vollständig mit Platinfutter versehenen Autoclaven von 28 ccm Inhalt vorgenommen. Die Entzündung geschah, indem ein 0.15—0.2 mm starker Platindraht mittelst eines elektrischen Stromes momentan bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wurde. Zu diesem Zwecke waren zwei starke Platindrähte isolirt durch das Kopfstück des Autoclaven geführt, welche gleichzeitig auch als Träger der Schwefel- und Kohlenstücken functionirten.

Zur Compression von Luft diente eine starke Druckpumpe. Sauerstoff und Knallgas wurden durch den Druck, der sich bei der Entwicklung dieser Gase im geschlossenen Raume bildet, verdichtet.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen chlorsauren Kalis und Braunstein in einer aus einem Stück dickwandiger Eisenröhre gebogenen Retorte entwickelt. Das Knallgas wurde mittelst des elektrischen Stromes durch Zerlegung von mit Schwefelsäure versetztem Wasser in einem kleinen eisernen Digestor erzeugt. Als Kathode diente dabei der Digestor selbst, als Anode ein Platinblech, welches an einen isolirt durchgeführten Platindraht angeschweisst war.

Die Apparate wurden bei den Versuchen hinter einer Schanze aufgestellt, welche aus mit Sand angefüllten Kisten hergestellt war. Bei Anwendung sehr hoher Drucke wurden die Beobachtungen mittelst Spiegel vorgenommen, so dass alle Hantrungen ausgeführt werden konnten, ohne dass der Experimentator sich selbst irgend welcher Gefahr aussetzte.

Diese Art der Versuchsanordnung bietet den grossen Vortheil, dass man nicht riskirt, dass während des Comprimirens Verbrennung eintritt, was hingegen beim Arbeiten mit einer Pumpe schon bei verhältnissmässig geringen Drucken erfolgt. So entzündet sich beim Verdichten von Sauerstoff die Lederliederung des Kolbens bei etwa 40 Atmosphären. Es ist selbstverständlich, dass selbst unter An-

wendung von Asbestdichtungen, die Wroblewski bei seinen Arbeiten über die Verdichtung der Gase gebraucht hat, die Entzündung von Knallgas nicht vermieden werden kann, da beim Zusammendrücken von Gasen so viel Wärme frei wird, dass man bei einem Druck von mehreren hundert Atmosphären die Entzündungstemperatur erreicht.

Zur Abdichtung der Verbindungsstellen dienten Bleischeiben, welche selbst einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären zu widerstehen vermögen.

Die Druckmessungen wurden an Manometern, welche Schaeffer & Budenberg geliefert hatten, vorgenommen.

Für die niederen Drucke diente ein Instrument, welches Ablesungen bis zu hundert, für die hohen Drucke ein solches, welches bis tausend Atmosphären zu beobachten gestattete.

Es sind zunächst die nachfolgenden Resultate gewonnen worden:

I. Verbrennung des Schwefels.

Durch wiederholtes Eintauchen eines ganz dünnen Platindrahtes in geschmolzenen Schwefel ward ein kleines Kügelchen des letzteren erzeugt. Die Entzündung geschah durch Schmelzen dieses Drahtes auf einer Unterlage von Asbestpappe.

Nach der Verbrennung wurde das Ventil des Autoclaven vorsichtig geöffnet und die gebildete schweflige Säure in einem passenden Absorptionsapparat in einer Jodlösung aufgefangen. Zum Zweck möglichst vollständiger Trennung der schwefligen Säure von dem gleichzeitig gebildeten Schwefelsäureanhydrid ward der Autoclav schliesslich in heisses Wasser gestellt. Die gebildete schweflige Säure wurde entweder titrirt oder die rückständige Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt. Eine genaue Uebereinstimmung der Resultate konnte nicht erreicht werden.

1. Versuch.

0.5375 g Schwefel wurden bei gewöhnlichem Druck in einer Glasflasche von 2180 ccm Inhalt verbrannt. Vor dem Versuch wurde die Flasche mit Sauerstoff gefüllt. Der Schwefel wurde, an zwei Platindrähten hängend, welche in einen Stopfen gasdicht eingesetzt waren, bis in die Mitte derselben eingeführt. Es gelangte so natürlich eine gewisse Quantität von Luft in den Sauerstoff. Die gebildete schweflige Säure wurde durch Titration bestimmt, die Schwefelsäure ist aus der Differenz der so gefundenen Zahl mit der theoretisch zu erwartenden Menge berechnet.

Das rückständige Gasgemisch enthielt nach der Absorption der schwefligen Säure 15.4 pCt. Sauerstoff und 84.6 pCt. Stickstoff.

Es war gebildet 98 pCt. schweflige Säure,

2 » Schwefelsäure.

2. Versuch.

0.238 g Schwefel wurden in einem kleinen Digestor bei einem Anfangsdrucke von 31 Atmosphären in einem Ueberschusse von Sauerstoff verbrannt.

Nach der völligen Entfernung der schwefligen Säure, herbeigeführt durch Einstellen des Digestors in heisses Wasser, wurde das rückständige Schwefelsäureanhydrid gewichtsanalytisch bestimmt, die schweflige Säure ist berechnet.

Es war übergeführt 66.8 pCt. des Schwefels in schweflige Säure,
32.2 » in Schwefelsäureanhydrid.

3. Versuch.

0.268 g Schwefel wurde in einem eisernen Digestor bei einem Anfangsdruck von 41.5 Atmosphären in einem Ueberschuss von Sauerstoff verbrannt. Die gebildete schweflige Säure wurde durch Titration bestimmt, die Schwefelsäure ist berechnet.

Es war übergeführt 34.7 pCt. des Schwefels in schweflige Säure,
65.3 » in Schwefelsäureanhydrid.

4. Versuch.

0.336 g Schwefel wurde bei 72.5 Atmosphären Anfangsdruck verbrannt. Die schweflige Säure wurde titirt, die Schwefelsäure berechnet.

Es wurden gefunden 54.5 pCt. des Schwefels als schweflige Säure,
45.5 » als Schwefelsäureanhydrid.

5. Versuch.

0.328 g Schwefel bei einem Druck von 75.5 Atmosphären verbrannt. Die Schwefelsäure wurde gewichtsanalytisch bestimmt, die schweflige Säure berechnet. Es war offenbar eine ganz erhebliche Quantität von Schwefelsäureanhydrid beim Austreiben der schwefligen Säure verdampft.

Es wurden gefunden 59.84 pCt. des Schwefels als schweflige Säure,
26.4 » als Schwefelsäureanhydrid.

Die Versuche lehren, dass es möglich ist, unter einem Drucke von 40—50 Atmosphären ungefähr die Hälfte des Schwefels direct zu Schwefelsäureanhydrid zu verbrennen.

Beim Oeffnen des Digestors rauchte dessen Inhalt genau so, wie es der Fall ist beim Oeffnen einer Flasche, welche Schwefelsäureanhydrid enthält, beim Eingiessen von Wasser in den Digestor erfolgte starkes Zischen.

II. Verbrennung des Stickstoffs mittelst elektrolytischen Knallgases.

Wechselnde Mengen von Luft, Sauerstoff und Knallgas wurden in einen Autoclaven gepresst, in welchem sich einige Cubikcentimeter einer concentrirten Lösung von Aetzkali befanden, und dann zur Verbrennung gebracht. Die gebildete Salpetersäure wurde nach der Schulze'schen Methode mittelst Eisenchlorür reducirt und als Stickoxydgas bestimmt.

6. Versuch.

In den Autoclaven wurde Luft eingepresst bis zu einem Druck von $2\frac{1}{2}$ Atm., hierauf Sauerstoff bis zu einem Druck von 12.8 Atmosphären und schliesslich Knallgas bis zu $38\frac{1}{2}$ Atmosphären. Das Gasgemisch elektrisch gezündet, ergab nach der Explosion nach der Schulze'schen Methode 2.8 ccm Stickoxydgas.

7. Versuch.

Der Autoclav wurde unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt, Sauerstoff eingepresst bis zu einem Druck von 18.3 Atmosphären, Knallgas bis zu $43\frac{1}{2}$ Atmosphäre.

Nach der Explosion wurden gefunden 4.8 ccm Stickoxydgas.

8. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 27 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 57 Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 6.4 ccm Stickoxydgas gefunden.

9. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 54 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 114 Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 8 ccm Stickoxydgas gefunden.

10. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 55 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 173 Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 9 ccm Stickoxydgas gefunden.

11. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 55 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu $211\frac{1}{2}$ Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 10 ccm Stickoxydgas gefunden.

III. Verbrennung des Stickstoffs unter gleichzeitiger Verbrennung von Kohle.

Zur Absorption der gebildeten Salpetersäure diente, wie bei den früheren Versuchen, etwas Kalilauge, welche vorher in den Autoclaven gebracht wurde.

Die Verhältnisse wurden stets so gewählt, dass ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden war. Zur Verbrennung diente eine Braunkohle, welche 2.8 pCt. Stickstoff enthielt.

12. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu $10\frac{1}{2}$ Atmosphären.

0.622 g Braunkohle verbrannt.

3 ccm Stickoxydgas gefunden.

13. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 33.8 Atmosphären.

0.576 g Braunkohle verbrannt.

Gasrest enthielt 40.3 pCt. Sauerstoff.

3 ccm Stickoxydgas gefunden.

14. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 60 Atmosphären.

0.599 g Braunkohle verbrannt.

Gasrest enthielt 65.2 pCt. Sauerstoff.

8.5 ccm Stickoxydgas gefunden.

15. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 73 Atmosphären.

0.793 g Braunkohle verbrannt.

9 ccm Stickoxydgas gefunden.

16. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 81 Atmosphären.

0.616 g Braunkohle verbrannt.

7.6 ccm Stickoxydgas gefunden.

17. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 24 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 92 Atmosphären.

0.622 g Braunkohle verbrannt.

14 ccm Stickoxydgas gefunden.

18. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 13 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 92 Atmosphären.

0.595 g Braunkohle verbrannt.

Gasrest enthielt 51 pCt. Sauerstoff.

20.5 ccm Stickoxydgas gefunden.

19. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 92 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 217.5 Atmosphären.

0.711 g Braunkohle verbrannt.

5 ccm Stickoxydgas gefunden.

20. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 242 Atmosphären.

0.683 g Braunkohle verbrannt.

8 ccm Stickoxydgas gefunden.

21. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 12.5 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 88 Atmosphären.

0.632 g Kohle eines Gemisches von 25 pCt. der früher angewendeten

Braunkohle und 75 pCt. chemisch reiner Zuckerkohle.

Gasrest enthielt 31.6 pCt. Sauerstoff.

25 ccm Stickoxydgas gefunden.

Die Versuche lehren, dass unter Anwendung starker Drucke es möglich ist, ganz erhebliche Quantitäten von Stickstoff direct mit Sauerstoff zu verbrennen.

Während bei den Versuchen 12 — 20 die Frage offen geblieben ist, ob vielleicht der Stickstoff der Braunkohle vorwiegend verbrannt war, ist durch Versuch 21 über jeden Zweifel gestellt, dass die directe Verbrennung erfolgte, da die angewendete Zuckerkohle keinen Stickstoff enthielt.

Die Versuche lehren jedoch gleichzeitig, dass das Massenverhältniss der Gase zu einander und zu der angewendeten Menge an Kohle von grossem Einfluss ist auf die Quantitäten von Salpetersäure, welche gebildet werden.

219. J. W. Brühl: Verbesserung an meinem Apparat zum Reagiren in der Kälte und unter Luftabschluss.

(Eingegangen am 17. Mai.)

An dem vor einiger Zeit in diesen Berichten ¹⁾ von mir beschriebenen und jetzt schon von mehreren Fachgenossen benutzten Apparate habe ich neuerdings einige kleine Abänderungen angebracht, welche seine Handhabung erleichtern und seine Anwendbarkeit erweitern. Die Verbesserungen beziehen sich auf den Recipienten, in welchem die Reactionen stattfinden.

Zunächst ist die Kautschukdichtung zwischen dem Recipienten und der ihn bedeckenden Kappe beseitigt und durch ein Schliffstück, in der Figur bei *a a*, ersetzt worden. Einfettung der Schliffstelle ist nothwendig, damit bei der Evacuirung des Apparats die Kappe nicht allzu fest angedrückt werde.

An Stelle des Platinconus bei *b* wende ich jetzt eine gläserne oder steinerne Vollkugel (Murmel der Spielwaarenhandlungen) an. Dieselbe schliesst den Recipienten nach unten flüssigkeitsdicht ab, falls

¹⁾ Diese Berichte XXII, 236.