

38. A. Mitscherlich: Ueber den Verbrennungspunkt.

[II. Bericht.]

(Eingegangen am 21. Januar.)

Unabhängigkeit des Entzündungspunktes des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Neuere Veröffentlichungen veranlassen mich, die Resultate einer grossen Anzahl von Untersuchungen, welche bereits in den Jahren 1874—1878 von mir gemacht sind, jetzt in mehreren auf einander folgenden Berichten zu veröffentlichen.

Diese Arbeiten musste ich, technischer Untersuchungen wegen, welche meine ganze Zeit in Anspruch nahmen, unterbrechen und bin erst jetzt im Stande, dieselben zum Druck fertigzustellen.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gestellt, die Einleitung der Verbrennungserscheinungen sowohl gasförmiger, wie flüssiger und fester Körper zu untersuchen.

Ueber diese Untersuchungen habe ich bereits früher zwei kürzere Mittheilungen über vor den Naturforscher-Versammlungen gehaltene Vorträge^{1) 2)} und einen Bericht³⁾ veröffentlicht.

Es handelte die erstere Mittheilung von einem Druckthermometer von besonderer Construction, welches für die Untersuchungen benutzt wurde. Dieses Thermometer beruht auf der Veränderung der Höhe der Quecksilbersäule in einem Barometer durch den veränderten Druck, welcher bei der in einem Gefäss enthaltenen Luft, die mit der Quecksilbersäule in Verbindung steht, durch Erwärmung und Abkühlung erzeugt wird. Es gestatten diese Thermometer eine sofortige einmalige schnelle Ablesung und eine genaue Bestimmung auch der höchsten bei diesen Versuchen vorkommenden Temperaturen. Sie lassen meist eine Ablesung bis zu $\frac{1}{4}^{\circ}$ zu. Ich bemerke hier zu diesen Thermometern nur, dass die übliche Berechnung der Eintheilung derselben durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Eises und des Kochpunktes des Wassers eine zu ungenaue Skala giebt; es wurde deshalb noch eine dritte Bestimmung bei der Skala für die nachfolgenden Untersuchungen in Berechnung gezogen, nämlich die Bestimmung des Schmelzpunktes des Chlorkaliums, den ich durch etwa vierzig verschiedene Bestimmungen auf 782° C festgestellt habe. — In vervollkommneter Construction werde ich dieses Druckthermometer später beschreiben.

¹⁾ Tageblatt No. 4 der 48. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Graz 1875.

²⁾ Tageblatt No. 8 der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

³⁾ Diese Berichte 9, 314.

Die zweite oben angegebene Mittheilung handelt von den Resultaten der Untersuchungen des Verbrennungspunktes im Allgemeinen und namentlich von flüssigen und festen Körpern.

Der letzte Bericht beschreibt das bei den nachfolgenden Versuchen benutzte Verfahren der Bestimmung des Verbrennungspunktes der Gasarten mit den dazu gebrauchten Apparaten.

In dem seither verflossenen Zeitraume sind eine Anzahl von Bestimmungen über den Verbrennungspunkt verschiedener Körper veröffentlicht worden. Alle diese Bestimmungen sind einzelne Angaben von Verbrennungspunkten, bezw. Entzündungspunkten, welche unter ganz bestimmten Umständen sich ergaben. Am Schlusse dieser Berichte werde ich mir erlauben, auf diese Veröffentlichungen zurückzukommen.

Zunächst sollen in den folgenden Berichten die Resultate der Bestimmungen des Verbrennungspunktes (Entzündungspunktes) der Gasarten, in den späteren die der festen und flüssigen Körper mitgetheilt werden.

Die Resultate der nachfolgenden Untersuchungen sind gewonnen aus tausenden von Beobachtungen, welche einzeln hier anzugeben unmöglich ist. Aus denselben sollen nur Beweisstücke für die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse vorgebracht werden.

Bei diesen Versuchen waren, auch nach der Herstellung des brauchbaren Thermometers, grosse Schwierigkeiten zu überwinden. Eine von den Hauptschwierigkeiten ist die, dass der Verbrennungspunkt, d. h. die Temperatur, bei der zuerst die Verbindung der fraglichen Gasarten vor sich geht, niedriger liegt als der Entzündungspunkt, d. h. als die Temperatur, bei der unter Feuererscheinung eine schnelle Verbrennung der Gasarten entsteht, und dass durch die Gegenwart der entstandenen Verbrennungsproducte schon eine Veränderung des Entzündungspunktes bewirkt wird.

Bei den Bestimmungen des Verbrennungspunktes der flüssigen und namentlich der festen Körper haben sich dadurch grosse Schwierigkeiten gezeigt, dass es meist nicht möglich ist, die Oberfläche der zur Verbrennung kommenden Körper genau zu bestimmen, und eine genaue Vergleichung der Versuche hierdurch sehr erschwert wird. Bei den Gasarten sind diese letzteren Schwierigkeiten nicht vorhanden, und sie eignen sich deshalb für diese Untersuchungen zunächst viel besser; dagegen erschweren die hohen Temperaturen, bei denen die Verbindung meist vor sich geht, diese Bestimmungen sehr.

Es war nun zuerst bei den Gasarten zu untersuchen, von welchen Umständen der Verbrennungspunkt und Entzündungspunkt nicht beeinflusst wird, und von welchen derselbe abhängig ist. Die nachfolgenden Bestimmungen für den Entzündungspunkt bei Gasarten sind meist durch Beobachtung von Explosionen gemacht, und bei Gas-

arten, welche durch die Verbrennung eine Volumenverringering erleiden, durch Beobachtung des Zurücksteigens einer Flüssigkeit in einem vorgelegten U-förmig gebogenen Röhrchen nach Abstellung des Gasstromes. Ausserdem sind noch zur genauen Erkennung des Verbrennungspunktes die entstandenen Verbrennungsproducte vermittelt Sichtbarmachung derselben in hinter dem Verbrennungsrohr angebrachten Röhren beobachtet worden.

Für die Versuche erschien als der geeignetste Ausgangspunkt die Verbrennung des Wasserstoffes mit Sauerstoff. Das früher beschriebene zur Verwendung kommende Verfahren und der Apparat wurden wie folgt abgeändert. Wie oben angegeben beeinträchtigen die Verbrennungsproducte den Entzündungspunkt. Wenn dieselben auch bei ihrer Bildung während der Bestimmung nicht ganz zu beseitigen sein werden, so müssen sie doch, ehe ein neuer Versuch beginnt, aus den Bestimmungsapparaten entfernt werden, und dies findet statt durch ein vor dem Verbrennungsapparat angebrachtes Zweigrohr, mit dessen Hülfe die Verbrennungsproducte durch eine für diese Versuche unschädliche Gasart, z. B. Wasserstoff bei Bestimmung für Wasserstoff, ausgetrieben wurden.

Das Eintreten der Gasarten in den Verbrennungsapparat geschieht, um die Ansammlung der Verbrennungsproducte möglichst zu vermeiden, am besten stossweise.

Durch die Explosionen wurde der Entzündungspunkt nun in der Weise bestimmt, dass zunächst beim schnellen Steigen und schnellen Fallen die Temperatur der ersten und die der letzten Explosion ermittelt wurde, und dass in diesen Grenzen dann nachher die Beobachtungen unter ganz langsamer Temperaturerhöhung und darauf Erniedrigung wiederholt wurden. Wenn Zu- oder Abnahme der Temperatur so langsam vor sich ging, dass für $\frac{1}{4}^{\circ}$ eine Minute erforderlich war, so war auch bei Anwendung der später angegebenen Vorsichtsmaassregeln eine Differenz zwischen der ersten und letzten Explosion meist nicht zu beobachten.

Um die Fehlerquellen bei den Bestimmungen kennen zu lernen, wurden an verschiedenen Tagen Versuche mit den Abänderungen gemacht, dass das Gefäss, in welchem die Explosion stattfand, bzw. das Thermometer, welche beide stets möglichst in der Mitte des Tiegels sich befanden, andere Stellungen in demselben bekamen. Es betrug die Differenz in den Bestimmungen bis 4° über oder unter dem Mittel, meist aber nicht über 1° . Wurden verschiedene Thermometer angewendet, so zeigten sich unter Umständen erhebliche Differenzen, und zwar bis zu 10° , über oder unter dem Mittel, welche ihren Grund in der bei den älteren Beobachtungen noch unvollkommeneren Construction dieser Thermometer und in der Schwierigkeit der Bestimmung der richtigen Scala hatten.

Ich gehe nun zu den einzelnen Versuchsgruppen über, welche unter den nachfolgend angegebenen Umständen und Abänderungen in einem cylindrischen Verbrennungsrohr von 4.2 mm innerem Durchmesser gemacht worden sind.

1. Ein wie früher angegeben getrocknetes Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, dargestellt durch ein Voltameter, wurde in einem Strom von 30 Blasen in der Minute durch das eben angegebene Verbrennungsrohr, welches beinahe den Boden des inneren Tiegels berührte, gelassen. Die Entzündungen erfolgten bei langsam steigender Temperatur, die ersten bei 671° C., die letzten bei langsam fallender Temperatur ebenfalls bei 671° C.; der Entzündungspunkt ist hiernach 671° C.

2. Dasselbe Gemenge wurde statt mit 30 mit 80 Blasen in der Minute durch dasselbe Rohr gelassen; die Entzündungen fanden bei gleichen Temperaturen wie beim langsameren Strome statt.

3. Mit demselben Gemenge wurde ganz schnell das Rohr gefüllt und dann die Zuleitung abgesperrt. Das gleiche Resultat. Diese Art der Bestimmung hat sich als die einfachste und zuverlässigste herausgestellt.

4. Versuche wie 1., 2., und 3., nur wurde aus Natriumamalgam und Wasser dargestellter Wasserstoff und aus reinem chloresurem Kali gewonnener wie gewöhnlich gereinigter Sauerstoff angewendet. Dasselbe Resultat wie bei dem anderen Gemenge.

5. Versuche wie 4., nur wurde aus sogenanntem reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellter gereinigter Wasserstoff benutzt. Dasselbe Resultat.

6. Versuche wie 5., jedoch wurde ein Knallgasgemenge angewendet, welches während mehrerer Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war. Dasselbe Resultat.

7. Dasselbe Gemenge wie 5. unter starker Bestrahlung desselben im Rohr bis zum Eingang in den Ofen durch Sonnen- oder Magnesiumlicht. Auch dasselbe Resultat.

8. Versuche wie 5., jedoch unter Anwendung von vorher unter dem Verbrennungspunkt lange erhitzten Knallgasgemenge, zeigten dasselbe Resultat.

9. Versuche wie 5., nur mit dem Unterschied, dass der Tiegel, in welchem sich nach der früheren Beschreibung das Glasrohr befindet, nur Luft enthält, und zwar entweder ohne Bekleidung oder bedeckt mit Asbest oder Gyps, Cement, Eisenpulver, Eisenspänen, Eisenblech, oder belegt mit Blattgold, welches nach dem Erhitzen verändert war, oder bestrichen mit Asphaltlack oder Ockerfarbe; oder auch, es waren im Tiegel Metalle, z. B. Zinn, Blei, eine Legirung von einem Theil Zinn und einem Theil Blei oder ähnliche Legirungen. Diese Versuche wurden zu dem Zweck gemacht, um einerseits die

Körper herauszufinden, welche zur Füllung des Tiegels am besten benutzt werden, und um andererseits die Wirkung der verschiedenen Bestrahlung auf die Gasgemische zu untersuchen. — Bei diesen Versuchen ergab sich wieder dasselbe Resultat. Als Tiegelfüllung hat sich die Legirung von Zinn und Blei am besten bewährt, d. h. als solche, welche bei den Beobachtungen die kleinsten Temperaturunterschiede giebt und sonstige Nachtheile nicht mit sich bringt; sie wurde fast stets bei den weiteren Versuchen benutzt. Die Versuche haben bewiesen, dass die Bestrahlung unter 700° , von den verschiedensten Stoffen ausgehend, keinen unter diesen Verhältnissen zu beobachtenden Einfluss auf den Entzündungspunkt ausübt.

10. Bei Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff in ganz anderen Verhältnissen als 2:1 haben die angegebenen Umstände nie eine erkennbare Veränderung des Entzündungspunktes hervor gebracht.

11. Bei veränderter Form der Gefässe haben die Beobachtungen keine Veränderung durch oben genannte Umstände gezeigt.

Durch die angeführten in sehr grosser Zahl mit verschiedenen Thermometern gemachten Bestimmungen hat sich herausgestellt, dass der Entzündungspunkt des Knallgases unter den angegebenen Verhältnissen in einem Rohr von 4.2 mm innerem Durchmesser im Mittel 674° C. ist und dass die oben angegebenen Umstände nie eine erkennbare Abweichung des Verbrennungspunktes ergeben haben. Wir sind deshalb berechtigt, nachfolgende Schlüsse zu ziehen:

Der Entzündungspunkt des Wasserstoffes mit Sauerstoff in beliebigen Gemengen ist in den Schrauben der oben angegebenen Versuche bei Anwendung beliebig geformter Gefässe

- unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten,
wenn dieselben nur rein sind,
- unabhängig von Lichtwirkungen,
- unabhängig von langen Wärmewirkungen unter dem
Verbrennungspunkt und
- unabhängig von der Bewegung der Gasarten.

34. E. Rimbach: Zum Atomgewicht des Bors.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Nachdem Berzelius¹⁾ im Jahre 1824 das Atomgewicht des Bors aus dem Glühverluste des krystallisirten Borax zu 11.01 ($0 = 16$ wie stets im Folgenden) bestimmt hatte, ruhte, abgesehen von einigen durch Deville²⁾ ausgeführten Versuchen, durch welche ein endgültiges

¹⁾ Pogg. Ann. 2, 129, 1824. ²⁾ Ann. chim. phys. [3] 55, 181, 1859.