

## 78. A. Mitscherlich: Ueber den Verbrennungspunkt.

[3. Bericht.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

## Abhängigkeit des Entzündungspunktes des Knallgases vom Druck.

Nachdem im zweiten Bericht die Unabhängigkeit des Entzündungspunktes des Wasserstoffes mit Sauerstoff von verschiedenen Momenten festgestellt ist, werden diese Momente im Nachfolgenden nicht mehr berücksichtigt werden.

Es entsteht nun die Frage, ob die im zweiten Bericht als Entzündungspunkt für Knallgas unter den dort angegebenen Verhältnissen gefundene Temperatur stets dieselbe ist oder ob der Entzündungspunkt durch andere Umstände beeinflusst wird.

Zunächst soll untersucht werden, ob der Druck, welcher auf dem Gasmenge von Wasserstoff und Sauerstoff lastet, einen Einfluss auf den Entzündungspunkt desselben ausübt.

Bei den Bestimmungen des Entzündungspunktes ergeben sich unter den gewöhnlichen Veränderungen des Druckes der Atmosphäre so geringe Abweichungen, dass man dieselben Beobachtungsfehlern zuzuschreiben versucht ist. Es wurden deshalb Versuche unter größeren Druckveränderungen gemacht und zwar zuerst unter Druckverminderung.

Um die nöthige Gasverdünnung zu erzielen, wurde die von mir früher beschriebene Quecksilber-Ventil-Luftpumpe<sup>1)</sup> mit einer Quecksilbermenge von ungefähr 6 Kilo an das Ende des Verbrennungsgefäßes vermittels eines T-förmigen Rohres befestigt. Zur Vermeidung der Fortpflanzung der Explosionen ist der Schenkel, welcher mit dem Verbrennungsapparat in Verbindung steht, mit einem lockeren Asbeststopfen versehen. Mit dem noch freien Schenkel dieses T-förmigen Rohres steht weiter in Verbindung ein in Quecksilber tauchendes, über 760 mm langes, mit Millimeteereintheilung versehenes Glasrohr. Durch das letztere wird die durch die Luftpumpe bewirkte Verdünnung abgelesen, die stattgehabte Explosion durch die im Barometerrohr entstandene Schwankung, sowie meist durch die Lichtentwicklung erkannt und unmittelbar darauf die Temperatur am Thermometer bestimmt. Eine Explosion von nachtheiligen Folgen in der Pumpe, welche durch nicht vollständigen Schutz im Rohre hätte entstehen können, war nicht zu befürchten und entstand nie, da der Wasserstoff, welcher zur Entfernung der Verbrennungsproducte, d. h. zum Trocknen des Verbrennungsgefäßes diente, das zur Ent-

<sup>1)</sup> s. Pogendorffs Ann. 150, S. 420 (1873).

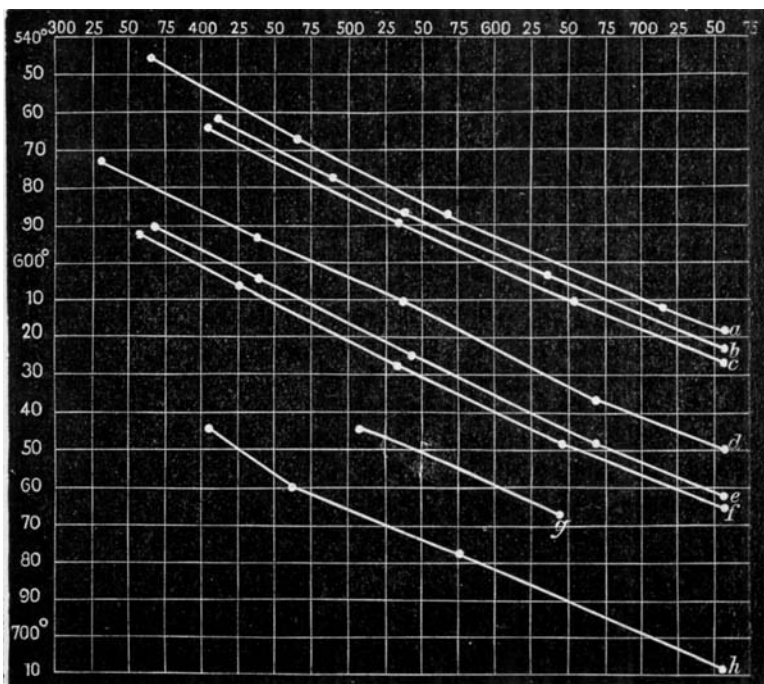
zündung angewendete, in die Pumpe gelangte Gasgemenge für eine heftige Explosion zu stark verdünnte.

Es wurden nun bei einer Reihe von Bestimmungen die Gasarten langsam durch die Verbrennungsgefässe gelassen, und in diesen sofort verdünnt, bis die Entzündung bewirkt war. Bei anderen Untersuchungen wurde das Gemenge stossweise eingeführt und durch nachherige Verdünnung bezw. Erwärmung die Entzündung veranlasst.

Auf diese Weise wurden nun eine grosse Zahl von Bestimmungen mit Knallgas in Röhren und in Kugelhöhren unter Berücksichtigung der in Bericht 1 und 2 gemachten Erfahrungen ausgeführt.

Um die aus den Beobachtungen sich ergebenden Folgerungen zu erkennen, und um dieselben übersichtlich zu machen, wurden aus der grossen Anzahl von Versuchsgruppen einige herausgenommen und die einzelnen Beobachtungen auf carrirtes Papier (Fig. I) als Punkte so eingetragen, dass die auf demselben angegebenen Reihen maassgebend sind, und zwar geben die horizontalen die Grade C. für den Entzündungspunkt, und die verticalen den Quecksilberdruck in Millimetern an. Die einzelnen Punkte für dasselbe Verbrennungsgefäss sind nun durch Linien mit einander verbunden.

Luftdruck in Millimetern.



Die mit h bezeichnete Linie giebt in ihren Punkten Beobachtungen in einem cylindrischen Glasrohr an.

Die Linien, welche mit a—f bezeichnet sind, zeigen durch ihre Punkte die Ergebnisse der Untersuchungen in Kugelhöhren, d. h. in dünnen Röhren, welche in der Mitte des unteren Theiles eine kugelartige Erweiterung haben, und zwar von 14.6 mm innerem Durchmesser für a, von 13.5 für b, von 12.7 für c, von 10.6 für d, von 5.4 für e und von 4.7 für f.

Es hat sich bei diesen und den späteren Beobachtungen gezeigt, dass die Entzündungspunkte unabhängig sind von den verhältnissmässig dünnen Ansatzröhren bei den Kugeln und nur durch die Grösse der Kugel selbst bedingt sind.

Die Linie g zeigt Bestimmungen mit einer plattgedrückten Kugel, deren Entfernung von Fläche zu Fläche 3.4 und deren Durchmesser im Kreise 7.6 mm beträgt.

Man ersieht bei dem ersten Blick auf die obigen Linien, welche sich aus der Verbindung der einzelnen die Beobachtungen darstellenden Punkte ergeben, dass, abgesehen von kleinen Unregelmässigkeiten, welche, da sie sich nicht bei allen Linien wiederholen, auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, eine einfache Gesetzmässigkeit zwischen den Entzündungspunkten des Knallgases und dem Druck, der aber nicht grösser als eine Atmosphäre auf dem Gase lastet, und zwar in der Art besteht, dass in den bei der Untersuchung in Frage kommenden Grenzen der Entzündungspunkt fällt proportional mit der Abnahme des Druckes oder des specifischen Gewichts der Gasarten. Dieses Fallen beträgt für 1 mm Quecksilberdruck 0.18<sup>0</sup> oder für 0.1 Atmosphäre 13.5<sup>0</sup> bei den obigen Linien.

In der ersten Zeit der Beobachtungen stellten sich diese Regelmässigkeiten nicht gleich sicher heraus. Es ergaben sich verschiedene Resultate je nachdem die Versuche gemacht wurden, d. h. je nachdem die Zuleitung, Verdünnung, Erwärmung u. s. w. vorgenommen wurde, und erst nachdem die Beobachtungen in vollständig gleicher Weise angestellt waren, ergaben sich auch gleiche Resultate.

Verlängert man nun die gewonnenen Linien, Fig. 1, bis zum Quecksilberdruck von 0 mm, so ergeben sich hieraus Temperaturen, die in Wirklichkeit durch solche Explosionen nicht beobachtet werden können, die aber als Ausgangspunkt der Linien zweckmässig betrachtet werden und auf die ich später zurückkomme. Die Verlängerung der Linien über den Druck einer Atmosphäre hinaus soll nachher auf ihre Uebereinstimmung mit den anzustellenden Beobachtungen untersucht werden.

Die Verringerung des specifischen Gewichts der Gasarten wird statt durch Verringerung des Druckes auch bewirkt durch Erwärmung; jedoch sind diese Wirkungen in Bezug auf den Entzündungspunkt nicht entsprechend, da die Verdünnung, welche durch Erwärmung oder durch Druckverminderung hervorgebracht wird, nicht die gleiche

Erniedrigung des Entzündungspunktes bewirkt. Es ist dies auch nicht möglich, denn bei der Ausdehnung durch Erwärmung ist die Temperatur, welche die Ausdehnung unendlich gross macht, auch unendlich hoch, während der Entzündungspunkt durch Ausdehnung der Luft nicht unendlich niedrig ist, sondern einem bestimmten Punkte zustrebt. Es sind also keine Beziehungen beim Entzündungspunkt zu beobachten zwischen der Gasverdünnung durch Erwärmung und der durch Druckverminderung.

Die theoretischen Betrachtungen, welche sich aus diesen Gesetzmässigkeiten ergeben, werden, wenn noch andere Gesetzmässigkeiten dargelegt sind, folgen.

Während die Versuche bei Verdünnung der Gasarten keine unüberwindlichen Schwierigkeiten machten, besonders weil die Entzündungstemperatur durch Verdünnung der Gasarten erniedrigt wird, so machten die Versuche mit comprimierten Gasarten nicht zu beseitigende Schwierigkeiten, was zum Theil damit zusammenhängt, dass die Gasarten nach der Comprimierung bis zu dem höher liegenden Entzündungspunkt erst erwärmt werden müssen. Die Versuche wurden nun in folgender Art gemacht.

Mittels einer Compressionspumpe wurden in cylindrische Röhren, bezw. in Kugelhöhren, die Gasarten gepresst. An das Verbrennungsröhr da, wo die Gasarten abgehen, war zur Bestimmung des Druckes ein Quecksilbermanometer mit etwa 300 mm hoher Luftsäule und Millimeteereintheilung angebracht, an welchem durch Comprimierung der Luft der Druck stets schnell abgelesen werden konnte. Nach der Comprimierung wurde die Temperatur erhöht und im Verbrennungsgefäss der Entzündungspunkt bestimmt.

Ich hebe von den bei diesen Bestimmungen entstehenden Schwierigkeiten vorzüglich noch die nachfolgenden hervor.

Erstens, der starke Druck, der einseitig auf die Glasgefässe bei den hohen Temperaturen ausgeübt wurde, hatte zur Folge, dass meist, auch bei sehr schwer schmelzbarem Glase, eine Veränderung der Form bewirkt wurde, welche, wie ich in einem der nächsten Berichte ausführen werde, stets auch den Entzündungspunkt abändert.

Zweitens, die Heftigkeit der Explosionen bewirkt häufig ein Zerschmettern der Gefässe und konnte kaum durch eine Beimengung von einer grösseren Menge indifferenten Gasarten ungefährlich gemacht werden.

Drittens, die dicken Glaswandungen, welche allein das Arbeiten unter den unter 1 und 2 angegebenen Umständen möglich machten, bewirkten eine sehr langsame Mittheilung der Wärme.

Viertens, die durch die Comprimierung in dem Verbrennungsgefäss entstehende sehr starke Temperatursteigerung, welche nicht

durch das Thermometer beobachtet wird, bewirkt leicht eine Entzündung weit unter dem Entzündungspunkt.

Fünftens, die langdauernde Erwärmung bis zu der weit über dem gewöhnlichen Entzündungspunkt liegenden Temperatur und die hierbei entstehende grössere Menge von dem Verbrennungsproduct, dem Wasser, und ausserdem noch die leichte Verunreinigung des Gases durch die Einrichtung der Compressionspumpe machten die Bestimmungen höchst ungenau.

Aus diesen Gründen waren gute, zuverlässige Bestimmungen unter diesen Verhältnissen eine Unmöglichkeit. Es haben sich auch bei diesen Bestimmungen so wesentliche Abweichungen von den bei verdünnten Gasarten gewonnenen Resultaten gezeigt, dass ich vorläufig darauf verzichte, die Bestimmungen vorzulegen. Aus den angegebenen Versuchen geht jedoch unzweifelhaft hervor, dass die comprimierten Gasarten einen höheren Entzündungspunkt haben wie die nicht comprimierten.

Ich beabsichtige mit anderen Gasarten in anderer Form die Untersuchungen mit comprimierten Gasarten bei niedriger Temperatur wieder aufzunehmen.

Die durch die oben beschriebenen Versuche gewonnenen Resultate widersprechen nun den bisherigen Anschauungen vollständig. Nach den letzteren müsste man annehmen: je stärker der Druck, desto näher rücken die Moleküle der Gasarten aneinander und desto leichtere Verbindung entsteht, also auch desto tiefer liegt der Entzündungspunkt, wenn derselbe überhaupt dadurch verändert wird. Im Gegensatz hierzu geht aber aus den Untersuchungen der Satz hervor:

Der Entzündungspunkt des Knallgases fällt in den oben angegebenen Grenzen proportional mit der Abnahme des auf den Gasgemengen lastenden Druckes.

---

### 79. Th. Curtius: Studien über das Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt von H. Pinner.)

Mit meinen Schülern habe ich in den letzten  $1\frac{1}{2}$  Jahren eine Reihe von Reactionen mit Hydrazinhydrat studirt, welche nach und nach in ausführlichen Abhandlungen beschrieben werden sollen. An dieser Stelle möchte ich nur eine kurze Uebersicht über dieselben geben, um mir das Recht der ungestörten Arbeit auf diesen Gebieten auch weiterhin zu sichern.