

467. Victor Meyer und A. Münch: Ueber ein exactes Verfahren zur Ermittlung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

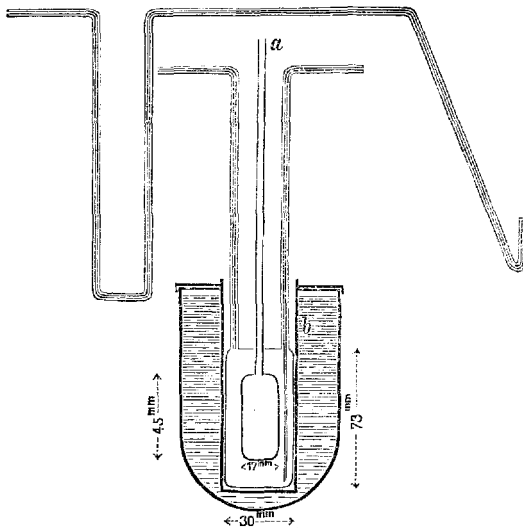
Die Frage der Entzündungstemperatur explosiver Gasgemische, insbesondere des Knallgases, ist bisher in exacter Weise noch nicht beantwortet worden. Die ältesten Versuche von Davy und Anderen können nur als ungefähre Schätzungen betrachtet werden, aber auch die Versuche von Mallard und Le Chatelier geben keine entscheidende Lösung, da einerseits die Gasgemische und das Luftthermometer nicht scharf auf dieselbe Temperatur erhitzt wurden, da die Temperaturmessungen nur annähernde waren und da nicht mit Sicherheit zu entscheiden war, in welchem Umfang stille Vereinigung und rasche Verbrennung der Gase eintrat. Die Versuche von Alexander Mitscherlich sind, obwohl Jahrzehnte alt, niemals in ihren Einzelheiten, sondern immer nur im Principe, mitgetheilt worden und können daher im einzelnen nicht beurtheilt werden. Die Arbeiten von Freyer und Victor Meyer, bei welchen die Gasgemische durch siedende Salze von zuvor bestimmten Kochpunkten erhitzt wurden, geben nur ziemlich von einander abliegende Grenzwerte, deren Entfernung durch den Siedepunkt der zur Verfügung stehenden Heizflüssigkeiten bedingt ist.

Dieser Umstand veranlasste uns, nach einem Verfahren zu arbeiten, bei welchem — ähnlich wie bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier, sowie von Alexander Mitscherlich — die Temperatur im Momente der Explosion luftthermometrisch gemessen wird. Zu einer derartigen Abänderung des Verfahrens wurden wir auch noch durch andere Beobachtungen veranlasst, welche wir bei der Fortsetzung der von Freyer und V. Meyer begonnenen Untersuchung machten. Es wurden die Gase in bewegtem und ruhendem Zustande mit einander verglichen, und es wurde ihr verschiedenes Verhalten auf das Strömen und Ruhen derselben zurückgeführt. Dem Verfahren haftete aber der Uebelstand an, dass sich die Gase bei den beiden Versuchsreihen nicht unter ganz gleichen Bedingungen befanden. Während die ruhenden Gase in Kugeln mit engen Stielen in die erhitzten Bäder getaucht wurden, durchflossen die strömenden Gase ein U-Rohr, welches zum grössten Theile in das Erhitzungsbad getaucht war.

Bei der Untersuchung eines, in Kugeln sehr leicht entzündlichen Gasgemisches machten wir nun die uns sehr überraschende Beobachtung, dass dasselbe im U-Rohr unter keinen Umständen zur Explosion gebracht werden konnte, sondern entweder gar nicht — oder bei hoch gesteigertem Erhitzen unter stiller Vereinigung verbrannte.

Diese Beobachtung veranlasste uns, das frühere Verfahren zu verlassen; denn es lag nun der Verdacht nahe, dass bei den Versuchen in dem U-Rohre auch da, wo Explosion eintrat, zugleich stille Vereinigung in erheblichem Maasse gleichzeitig stattfand, und dass daher die beobachtete Explosionstemperatur durch den Grad der von der Versuchsanordnung abhängigen stillen Vereinigung beeinflusst werde.

Infolge dieses und anderer Umstände haben wir die Untersuchung nach einem Verfahren von Neuem aufgenommen, bei welchem alle derartigen Einflüsse völlig ausgeschlossen sind. Wir brachten anfangs die Explosionskugel unmittelbar neben einem Luftthermometer in ein Metallbad, fanden aber bei dieser Art der Messung keine genügende Garantie, dass Thermometer und Gasgemisch beide genau auf die Explosionstemperatur erhitzt waren. Wir brachten deshalb das Explosionsgefäss in die Kugel des Luftthermometers, wie es die folgende Zeichnung des von uns benutzten Apparates anzeigt. Bei dieser Anordnung ist jedenfalls die denkbar grösste Sicherheit für die gleiche Erhitzung des Thermometers und des Gasgemisches gegeben. Das Thermometer nebst Kapillare besteht aus schwer schmelzbarem Glase und änderte bei allen Erhitzungsversuchen sein Volum nicht, wie jedesmal durch Controlirung seines Luftinhaltes festgestellt wurde.



Gegen diese Anordnung konnte der Einwand erhoben werden, dass die Wärme, welche das Gasgemisch plötzlich im Momente der Explosion entwickelt, einen Einfluss auf das Luftthermometer üben und dessen Angaben steigern könnte. Dies ist indessen nicht der Fall, vielmehr ist die Wärmemenge, welche bei der Explosion einer so kleinen Menge Knallgas erzeugt wird, so gering, dass sie

auf die Angabe des Thermometers keinen nachweisbaren Einfluss übt. Zum Beweise hierfür dienen folgende Versuche. Es wurde mit dem Thermometer — dessen Wirkung, wie bekannt, darauf beruht, dass das vorhandene Luftquantum durch Verdrängung mit Salzsäure gemessen wird — der Siedepunkt des Wassers bestimmt und wie folgt gefunden.

. V = 32.6	v = 23.91	T = 99.9
. V = 32.6	v = 23.96	T = 99.4
. V = 36.07	v = 26.63	T = 98.3.

V bedeutet das Luftvolum in der Kugel des Luftthermometers bei 0° und 760 mm Barometerdruck, v das bei der Siedetemperatur des Wassers aus der Kugel des Luftthermometers verdrängte Luftquantum ebenfalls bei 0° und 760 mm Barometerdruck. Der Siedepunkt ergibt sich daraus im Mittel zu 99.2° C. Nun wurde mittels einer bis auf den Boden der inneren Kugel gehenden engen Röhre Knallgas durch diese Kugel geleitet und dasselbe am oberen Ende bei a entzündet. In dem Augenblicke, als das Knallgas in der inneren Kugel mit lautem Knall explodirte, wurde die Luft aus dem Thermometer mit Salzsäure verdrängt und gemessen. So ergab sich der Siedepunkt des Wassers:

. V = 32.6	v = 23.83	T = 101
. V = 36.07	v = 26.57	T = 98.9
. V = 36.07	v = 26.56	T = 98.9.

Demnach wurde der Siedepunkt im Mittel gefunden bei 99.6° C., d. i. bei derselben Temperatur, wie im ersten Versuche, bei welchem überhaupt kein Knallgas im Apparate war.

Mit Hilfe dieses Apparates haben wir nun zunächst eine eingehende Untersuchung über das

Knallgas

vorgenommen. Wir untersuchten das Gas auf seine Entzündungstemperatur:

- bei sehr verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten;
- in trockenem und feuchten Zustande;
- bei Gegenwart von spitzigen Körpern, wie Quarzsand;
- bei Gegenwart von Platindraht und -blech.

Die Erhitzung geschah durch Eintauchen des Apparates in einen Tiegel von der in der Zeichnung angegebenen Form, welcher mit einer Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei gefüllt war; entweder befand sich der Apparat in einer Metallhülse b, oder er wurde direct in das schmelzende Metall getaucht.

Ueber die Ergebnisse ist im Folgenden berichtet.

Untersuchung im schnellströmenden Zustande.

Wir stellten das Gas durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure dar. Um das bei der Elektrolyse in der Kälte entstehende

Ozon zu vernichten, leiteten wir das Gas durch einen an das Voltameter angeschmolzenen Mitscherlich'schen Kaliapparat, der mit Jodkaliumlösung gefüllt war. Hierauf wurde das Gas noch einmal in einer Wulf'schen Flasche, die beinahe vollständig mit Wasser gefüllt und mit einem langen Steigrohr versehen war, gewaschen. Um dem häufigen Zurückschlagen der Explosion und der dadurch bedingten Zertrümmerung der Wulf'schen Flasche vorzubeugen, schalteten wir zwei weite Glasröhren ein, die mit einer grossen Anzahl kleiner, kreisrunder Messingdrahtnetzchen beschiekt waren, welche die Röhre fast ganz ausfüllten.

Das Einleiten des Gases in das Erhitzungsgefäss erfolgte mittels einer schwer schmelzbaren Kapillaren, deren anderes Ende bei den ersten Versuchen gut rund geschmolzen war und dicht über dem Boden des Explosionsgefässes endigte. Das Gas ruhend anzuwenden, war bei unserer Versuchsanordnung nicht möglich. Verschloss man das Explosionsgefäss vor der Erhitzung, so trat wohl heftige Explosion ein; aber da das Glas bei der Versuchstemperatur bereits zu erweichen begann, so wurde das Volumen des Gefässes durch den Druck stark geändert, so dass das Luftthermometer seinen Inhalt änderte und daher Messungen nicht möglich waren. Auch als die Thermometer aus einem besonders schwer schmelzbaren Jenenser Glase hergestellt wurden, konnte dieser Uebelstand nicht vermieden werden. Eigenthümlich war dabei die Art dieser Deformation des Explosionsgefässes. Es wurde an zwei entgegengesetzten Seiten kugelförmig eingezogen.

Versuchte man aber, das Explosionsgefäss direct vor dem Versuche zu füllen und dann nach Beendigung des Zuleitens zu erhitzen, so gelang es niemals, eine wirkliche Explosion hervorzurufen, vielmehr fand jedesmal stille Vereinigung statt.

Wir entschlossen uns daher, auf die Untersuchung völlig ruhenden Knallgases ganz zu verzichten, und nur die Strömungsgeschwindigkeit sehr bedeutenden Veränderungen planmässig zu unterwerfen.

Vor dem Versuche wird der Inhalt des Thermometers und des Compensators in der Kälte bei einer bestimmten Temperatur durch Verdrängen mit luftfreiem Salzsäuregas bestimmt. (Das Salzsäuregas stellten wir, wie stets bei derartigen Versuchen, im Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium dar.) Tritt beim Erhitzen Explosion ein, so wird sofort durch Luftthermometer und Compensator Salzsäure geleitet und die verdrängte Luft über frisch ausgekochtem destillirtem Wasser aufgefangen. Man muss natürlich dafür sorgen, dass das Durchleiten der Salzsäure sofort nach Eintritt der Explosion erfolgt, damit eine Steigerung

der Temperatur über diejenige, welche im Momente der Explosion herrscht, ausgeschlossen ist.

Die Berechnung der Temperatur T erfolgt nach den bekannten Formeln:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

$$v = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)},$$

in welchen die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

V = das Luftvolumen der Kugel des Luftthermometers, reducirt auf 0° und den Zustand der Trockenheit.

v = das Luftvolumen, das bei der gesuchten Temperatur in der Kugel des Luftthermometers enthalten ist unter denselben Bedingungen.

α = der cubische Ausdehnungscoefficient der Gase.

γ = der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases.

A = Luftinhalt des Apparates bei t°, feucht gemessen bei t₁° und b mm Barometerstand.

a = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen.

H = Luftinhalt des Apparates im Momente der Explosion, feucht gemessen bei t₂° und b₁ mm Barometerstand.

h = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen.

w₁ = und w₂ sind die Werthe für die Tension des Wasserdampfes bei den Temperaturen t₁ und t₂.

Versuche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 Blasen per Minute.

Luftinhalt (A) des Luftthermometers bei 14° C., feucht gemessen bei 13° C., und 754 mm Barometerstand, als Mittel aus 5 übereinstimmenden Versuchen: 37.4 ccm.

Luftinhalt (a) des Compensators unter denselben Bedingungen: 1.1 ccm.

Luftinhalt (H) des erhitzten Apparates bei 15° C. und 761 mm Barometerstand feucht gemessen = 12.8.

Luftinhalt (h) des Compensators unter denselben Umständen = 0.8.

Explosions-Temperatur T = 615° C.

Luftinhalt (H) des erhitzten Apparates bei 16° und 762 mm = 12.3.

Luftinhalt (h) des Compensators unter denselben Bedingungen = 0.8.

Explosions-Temperatur T = 661° C.

Bei allen folgenden Bestimmungen sind die zahlenmässigen Originaldaten weggelassen und nur die aus denselben berechneten Temperaturen angegeben.

Wir erhielten also mit 4 verschiedenen Apparaten folgende Werthe für die Explosions-Temperatur T bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 Blasen per Minute:

615 . 661 . 636 . 636 . 636

618 . 616 . 616 . 616 . 616

612.5 . 686 . 632 . 656 . 665

621 . 623 . 641 . 642.

Diese Versuche beweisen in Uebereinstimmung mit den theoretischen Erwägungen von van 't Hoff, dass eine scharf fixirte Entzündungstemperatur für das Knallgas nicht besteht. Dieselbe schwankt, selbst bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen, zwischen 615 und 686°. Dass die Abweichung nicht etwa auf Ungenauigkeiten der Temperaturmessung zurückzuführen ist, beweisen die zahllosen, mit unserem Luftthermometer ausgeführten Messungen bekannter Siedepunkte, sowie speciell die im Eingang mitgetheilten Bestimmungen der Siedetemperatur des Wassers.

Versuche bei langsamem Strömen.

Versuche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von
150 Blasen per Minute.

T gefunden: 613°.

Für 108 Gasblasen in der Secunde:

T = 666° C.

Strömungsgeschwindigkeit von 80 Blasen per Minute:

T = 644° C.

Unsere Versuche zeigen somit (in Uebereinstimmung mit denen Mitscherlich's), dass die Stromgeschwindigkeit des Gases keinen Einfluss auf die Explosionstemperatur hat.

Verhalten des Gases im trockenen Zustande.

Alle bisher beschriebenen Versuche waren mit feuchtem Knallgas angestellt. Um zu konstatiren, ob die Feuchtigkeit einen Einfluss auf die Explosionstemperatur ausübt, brachten wir in die Zuleitungscapillare eine mit Asbestpfropfen abgesperrte Schicht von Chlorcalcium, sodass also das Gas direct vor seinem Eintritt in das Explosionsgefäss getrocknet wurde. Es wurde gefunden:

T = 620° C.

Es folgt also, dass mit Chlorcalcium getrocknetes Knallgas bei derselben Temperatur explodirt wie feuchtes. Es ist indessen anzunehmen, dass das Gas im Explosionsraum nie wirklich trocken ist, da durch stille Vereinigung immer Wasserbildung in geringem Maasse stattfindet.

Verhalten des Gases bei Gegenwart von Glassplittern und Quarzsand.

Da allgemein angenommen wird, dass bei Gegenwart von scharfen Splintern und dergleichen der Explosionspunkt des Knallgases herabgedrückt werde, stellten wir Versuche in der Art an, dass wir in den Explosionsraum Glassplitter brachten. Zu diesem Zwecke tauchten wir das Ende der Zuleitungscapillare in Wasserglas und bestreuten dies sodann mit kleinen Glassplittern. Es wurde gefunden:

$$T = 625^{\circ} \text{ C.}$$

Nun bedeckten wir den Boden des Explosionsgefässes mit einer grösseren Anzahl Glassplitter. Es ergab sich:

$$T = 610^{\circ} \text{ C.}$$

Zuletzt beschickten wir ungefähr den sechsten Theil des Explosionsgefässes mit gereinigtem und ausgeglühtem Seesand. Hierbei ergab sich:

$$T = 633^{\circ} \text{ C.}$$

Die Anwesenheit scharfkantiger Körper oder von Seesand übt also auf die Entzündungstemperatur von Knallgas keinen Einfluss aus.

Einfluss der Gegenwart von Platin auf die Entzündungstemperatur von Knallgas.

Da zu erwarten war, dass die Gegenwart von Platin im Entzündungsgefäss den Explosionspunkt wesentlich herabsetze, stellten wir Versuche auch hierüber an. Wir brachten in den Explosionsraum einige Stücke Platindraht und Platinblech und suchten bis zur Entzündung zu erhitzen. Es trat indessen niemals Explosion ein. Wir bestimmten daher die Temperatur, bevor wir den Versuch aufgaben und fanden dieselbe = 713° . Bei Gegenwart von Platin gelingt es also nicht, das Knallgas in dem beschriebenen Apparate zur Explosion zu bringen, es tritt vielmehr stille Vereinigung ein. Dass jenes aber unter anderen Bedingungen möglich ist, ist in der Abhandlung von V. Meyer »Zur Kenntniss des Knallgases« im Jahre 1891 gezeigt worden.

Versuche, bei denen der Apparat direct in die Legirung getaucht wurde.

Da es nicht ausgeschlossen erschien, dass eine Aenderung des Entzündungspunktes durch directe Einführung des Luftthermometers in die Legirung herbeigeführt werde, so stellten wir einige Versuche hierüber an und erhielten folgende Werthe für die Explosions-temperatur:

$$T = 632^{\circ} - 633^{\circ} - 682^{\circ} - 633^{\circ}.$$

Es wurde also auch unter diesen Bedingungen die gleiche Explosions-temperatur gefunden, wie bei der früheren Art der Erhitzung.

Versuche mit Explosionsgefässen verschiedener Grösse
und verschiedenen Durchmessers.

Durchmesser 4.5 mm.

Der Durchmesser des Explosionsraumes unseres Luftthermometers betrug bei allen bisherigen Versuchen 17 mm im Lichten.

Wir liessen nun ein Luftthermometer, dessen Explosionsgefäss einen Durchmesser von nur 4.5 mm im Lichten hatte, herstellen, wie es von Alexander Mitscherlich in seiner diesbezüglichen Arbeit angewandt worden ist, und erhielten damit folgende Werthe für T:
661° — 722° — 686 — 708°.

Bei 6 Versuchen war überhaupt keine Explosion zu bemerken, da wahrscheinlich stille Vereinigung eintrat, bei anderen war eine eigentliche Explosion direct nicht bemerkbar und fand offenbar im Gefässe selbst nicht statt, wohl aber pflanzte sich die darin eingetretene, lautlose Entzündung durch die Zuleitungsröhre fort und veranlasste Explosion in der Waschflasche, welche dabei mehrmals zertrümmert wurde.

Durchmesser 9 mm.

Es wurde gefunden:

T = 675° — 655° — 673° — 673° — 655° — 632° — 629°.

Während bei den kleinen Gefässen von nur 4.5 mm Durchmesser die Explosion meist versagte, trat dieselbe bei dem 9 mm-Gefäss ausnahmslos ein. — Die Versuche zeigen, dass, ausser bei ausserordentlicher Kleinheit des Explosionsgefässes, die Grösse des Explosionsraumes keinen Einfluss auf die Entzündungstemperatur der Gasgemische hat.

Die Versuche mit Knallgas haben somit ergeben:

Die Explosionstemperatur liegt im Mittel von 38 Versuchen, bei circa 650°, doch schwankte dieselbe, selbst bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen, zwischen etwa 620 und 680° C.

Die Entzündungstemperatur wird nicht beeinflusst durch die Aenderung der Stromgeschwindigkeit. Ebenso wenig übt die Einführung von Glassplittern und Seesand einen Einfluss auf die Entzündungstemperatur aus. Bringt man Platin in den Explosionsraum, so tritt unter unseren Versuchsbedingungen nur stille Vereinigung ein. Die Entzündungstemperatur ist auch unabhängig von der Grösse des Explosionsraumes, nur darf derselbe nicht zu klein genommen werden, weil dann der Eintritt der Explosion nicht scharf erkannt und dieselbe überhaupt ausbleiben kann.

Versuche mit anderen Gasen.

Nachdem wir am Knallgas die Methode der Untersuchung ausgearbeitet hatten, schritten wir zur Ermittlung der Entzündungs-

temperaturen anderer explosiver Gasgemische. Die Mischung der brennbaren Gase mit Sauerstoff wurde immer in äquivalenten Mengenverhältnissen vorgenommen. Die Mischung der Gase geschah in einem Rundkolben von 3L Inhalt, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen war und nach Art eines Gasometers fungirte. Das Knallgasgemisch passirte bei den Versuchen eine, grösstentheils mit Wasser gefüllte Wulf'sche Flasche, sodann, um die Zertrümmerung der letzteren zu vermeiden, ein mit Wasser gefülltes Reagensrohr, das nach Art einer Waschflasche eingerichtet war.

Der das Gasgemisch enthaltende Kolben wurde in einem gegen die Wirkung einer etwa eintretenden Explosion schützenden Raume aufgestellt. Es kam jedoch nie vor, dass die Explosion sich weiter als bis in das vorgelegte Reagensrohr fortpflanzte.

Kohlendioxyd

ergab nur in wenigen Versuchen eine Explosion, meist trat vollkommene stille Vereinigung ein. In den wenigen Fällen, in welchen Explosion beobachtet wurde, lag die Temperatur T bei

$$636^{\circ} - 814^{\circ} - 715^{\circ}.$$

Diese ausserordentliche Verschiedenheit der Resultate rührt offenbar davon her, dass bei weitem der grösste Theil des Gasgemisches nicht explodirt, sondern durch stille Vereinigung in Kohlensäure verwandelt wird. Aehnliche unbefriedigende Ergebnisse erzielten wir mit

Schwefelwasserstoff.

Wir brachen daher das Studium dieser für unsere Untersuchung wenig geeigneten Gase ab und wandten uns den

Kohlenwasserstoffen

zu. Hier wurden, abgesehen vom Grubengas, bei welchem ebenfalls die Resultate sehr stark durch das Eintreten der stillen Vereinigung getrübt wurden, durchaus befriedigende Resultate erhalten.

Methan.

Wir stellten dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen von Natriumacetat mit Baryt dar, nach dem von Dumas herrührenden Verfahren, welches nach den Analysen des Autors ein wenn nicht völlig wasserstoffreies, so doch sehr annähernd reines Gas liefert. Das Gemisch der beiden Körper wurde zuerst in einer eisernen Schale entwässert, dann in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt und das entweichende Gas, nachdem es wiederholt mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen worden, in einem Gasometer aufgefangen. Es wurden 1 Vol. Methan mit 2 Vol. Sauerstoff gemischt. Die Explosionstemperatur wurde gefunden zu:

$$656^{\circ} - 678^{\circ}.$$

Ausser bei diesen beiden Versuchen konnten wir, trotz oftmaliger Wiederholung, keine Explosion erzielen, vielmehr trat immer nur stille Vereinigung ein.

Bei den übrigen Kohlenwasserstoffen fand indessen immer glatt heftige Explosion statt.

Aethan.

Das Gas wurde dargestellt durch Zerdrücken von mit Zinkäthyl gefüllten Glaskugeln unter Wasser im Gasometer. Das Gas wurde — wie bei allen Versuchen — mit der äquivalenten Menge Sauerstoff gemischt:

Wir fanden für T: $622^{\circ} - 605^{\circ} - 622^{\circ}$.

Aethylen.

Es wurde gefunden:

T = $577^{\circ} - 590^{\circ} - 577^{\circ}$.

Acetylen.

Das Gas wurde nach der von Gattermann ausgearbeiteten Methode vollkommen rein erhalten, wie durch seine vollkommene Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung sowie die Abwesenheit von Halogen (Bromvinyl) festgestellt wurde.

Das bequeme, besonders für Vorlesungsversuche sehr geeignete Verfahren von Maquenne¹⁾, lieferte uns immer ein Gas, welches von Kupferchlorürlösung nur unvollständig absorhirt wurde.

Das Acetylen, sowie die Mischung desselben mit Sauerstoff, wurde über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und mit Hilfe derselben verdrängt.

Das Acetylenknallgas explodirt mit enormer Heftigkeit; die vorgelegte Waschflasche wurde bei jedem Versuche zertrümmert. Als Entzündungspunkt erhielten wir die Temperaturen:

T = $510^{\circ} - 515^{\circ}$ und 509° .

Propan.

Zur Darstellung des Propan benutzten wir das von Köhnlein²⁾ angegebene Verfahren.

Bei der Untersuchung des Propan-Knallgases (1 Vol. Propan, gemischt mit 5 Vol. Sauerstoff) fanden wir:

T = $548^{\circ} - 545^{\circ} - 548^{\circ}$.

Propylen

mit seinem $4\frac{1}{2}$ fachen Vol. Sauerstoff gemischt, ergab folgende Werthe für T:

$497^{\circ} - 511^{\circ} - 499^{\circ}$.

¹⁾ Compt. rend. 1892, 16, 558.

²⁾ Diese Berichte 16, 561.

Isobutan.

Das Gas wurde zuerst nach der von Köhnlein¹⁾ beschriebenen Methode dargestellt, durch Erhitzen von Isobutyljodid mit Chloraluminium im zugeschmolzenen Rohr auf 130°. Wir bemerkten indessen bald, dass die Anwendung eines geschlossenen Rohres ganz überflüssig ist und operirten daher im offenen Gefässe, das wir auf dem Wasserbade erwärmten.

Das entwickelte Gas gab an Brom kein Isobutylen ab.

Das Gas wurde mit seinem 6½fachen Volumen Sauerstoff gemischt. Wir fanden:

$$T = 549^{\circ} - 550^{\circ} - 545^{\circ}.$$

Isobutylen.

Die Entzündungstemperatur des Isobutylen-Knallgases fanden wir bei:

$$546^{\circ} - 548^{\circ} - 537^{\circ}.$$

Leuchtgas.

Zum Schlusse haben wir auch die Explosionstemperatur einer Mischung von Leuchtgas mit Sauerstoff ermittelt. Als günstigstes Verhältniss für das Eintreten derselben ermittelten wir:

1 Vol. Leuchtgas auf 3 Vol. Sauerstoff.

Wir fanden in 3 Versuchen:

$$T = 649^{\circ} - 647^{\circ} - 647^{\circ}.$$

Eine Mischung von Luft und Leuchtgas, deren Entzündungstemperatur zu ermitteln ein besonderes Interesse geboten hätte, vermochten wir in unserem Apparate nicht zur Explosion zu bringen.

Wenn auch die »Entzündungstemperatur« eines Gasgemisches kein einfacher wissenschaftlicher Begriff ist und von einer scharfen Constanz derselben keine Rede sein kann²⁾, so lassen doch die erhaltenen Zahlen deutlich hervortreten, dass die Entzündungstemperatur der Kohlenwasserstoffe mit steigendem Kohlenstoffgehalte sinkt:

CH ₄ im Mittel . . .	667 ^o
C ₂ H ₆ » » . . .	616 ^o
C ₃ H ₈ » » . . .	547 ^o .

Beim Isobutan — dem einzigen nicht normalen Paraffin, das wir untersucht haben — fällt der Werth mit demjenigen des Propan zusammen; von Interesse wäre daher die Untersuchung des normalen Butans, welches als wirkliches Homologes des Propan, leichter entzündlich sein sollte, als Isobutan.

¹⁾ Diese Berichte 16, 562.

²⁾ Man vergl. van 't Hoff, Zeitsch. physikal. Chem. 1892, 9, 673 ff.; ferner Nernst in R. Meyer's Jahrb. d. Chem. für 1892, 39.

Es ergibt sich ferner, dass mehrfache Kohlenstoffbindung, bezw. die geringere Sättigung mit Wasserstoff, die Entzündlichkeit vermehrt:

C_2H_6	im Mittel	. . .	616 ^o
C_2H_4	»	»	. . . 580 ^o
C_2H_2	»	»	. . . 511 ^o
C_3H_8	»	»	. . . 547 ^o
C_3H_6	»	»	. . . 504 ^o
C_4H_{10}	»	»	. . . 548 ^o
C_4H_8	»	»	. . . 543 ^o .

Im letzteren Falle ist indessen die Differenz so klein, dass zunächst die ausgesprochenen Regelmässigkeiten nur bis zur Propanreihe bewiesen worden sind.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

468. A. D. Herzfelder: Ueber das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem berichtete ich (diese Berichte 26, 1257) über die Fortsetzung der von V. Meyer und Franz Müller veröffentlichten »Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe«, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen hatte, und welche zeigten, dass die von jenen Forschern aufgestellte Regel bezüglich der Chlorirung einer Einschränkung bedarf. Ich fand nämlich, dass das Propylenchlorid (1, 2-Dichlorpropan) bei der weiteren Chlorirung keine Spur von Trichlorhydrin erzeugt, sondern vielmehr ein Trichlorid liefert, welches 2 Chloratome an demselben Kohlenstoffatome enthält.

Es war dies der erste Fall einer Abweichung von jener durch V. Meyer, Fr. Müller und A. Kronstein in 15 Fällen bestätigten Regel, nach welcher bei glatter Substitution 2 Halogenatome niemals an dasselbe Kohlenstoffatom treten.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich diese interessante Erscheinung weiter verfolgt und bin nun dazu gelangt, für das geltende Gesetz einen bestimmten Ausdruck zu finden. Während nämlich alle Monochloride und -Bromide bei weiterer Einföhrung eines Chlor- oder Bromatoms Körper liefern, welche an demselben Kohlenstoffatom nur 1 Halogenatom enthalten, und während alle