

Schwabe, Fr., Bahnhofstr. 20,	} Marburg	} (durch Th. Zincke und K. Fries);
Tropp, W., Mauerstr. 4,		
Meyer, K., Marbacherweg 5,		
Wugk, E., Biegenstr. 34,		
Hohorst, K. v., Roter Graben 13,		
Kohlhaas, J., Leipzigerstr. 8, Kassel		
Sack, Dr. Leo, P. O. Box 6341, Johannesburg, Süd-Afrika (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).		

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Technisch-chemisches Jahrbuch von R. Biedermann. 26. Jahrgang 1903. Braunschweig 1905.
208. Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils, 2. Serie No. 1, April 1905. Evreux 1905.
1792. Ritsema, I. C., und Sack, J. Index Phytochemicus. Amsterdam 1905.
440. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, herausgegeben von R. Börnstein und W. Meyerhoffer. III. Auflage. Berlin 1905.

Der Vorsitzende:  
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:  
W. Will.

## Mitteilungen.

426. H. B. Dixon: Ueber Explosionswellen.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 27. Mai 1905.]

Hochgeehrter Herr Präsident! Geehrte Herren!

Gestatten Sie mir ein paar einleitende Worte zu sagen: Erstens möchte ich dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen für die mich sehr beehrende Einladung, vor Ihnen diesen Vortrag zu halten; zweitens muss ich die geehrte Versammlung um Nachsicht bitten, da es mir leider nicht gegeben ist, ein fließendes Deutsch zu sprechen; ich hoffe deshalb, dass Sie mich entschuldigen werden, wenn in der Aufregung über meine Explosionsversuche<sup>1)</sup> mein schlechtes Deutsch sich vielleicht spontan in besseres Englisch umwandelt.

<sup>1)</sup> Der Redner erläuterte seinen Vortrag durch eine Reihe vortrefflich gelungener und sehr instructiver Experimente. Die Redaction.

Der Name Bunsen's gilt jetzt und wird für immer gelten als der Name des Pioniers auf dem Forschungsgebiete, welches die Explosionen in Gasen umfasst. Bunsen war nicht nur der Erste, welcher die chemischen Vorgänge bei Gasexplosionen studirte, sondern er erfand auch die Methoden, um die Geschwindigkeit der Ausbreitung und den Druck, welche in der Flamme sich einstellen, zu messen.

In den letzten Jahren waren die Gasexplosionen Gegenstand der Untersuchung seitens praktischer Ingenieure, sowie theoretischer Chemiker; wir benutzen die Explosionskraft für friedliche und Kriegszwecke — um Kohle aus dem Boden zu heben und Geschosse abzufeuern, um die Alpen zu durchbohren und Automobile zu treiben. Empirisch gelangten wir zu Methoden, nach welchen wir die bewegende oder stossende Kraft der Explosion ausnutzen können, indem wir gleichzeitig dem localen zerschmetternden Charakter der Detonation vorbeugen.

Was ist die eigentliche Natur der Detonation, welcher Unterschied besteht zwischen ihr und einer gewöhnlichen Explosion? Diese Fragen konnten nur durch eine Reihe systematischer Experimente über den Durchgang einer Flamme durch Gase beantwortet werden.

Solche Experimente über Gase, die von Bunsen begonnen und von Berthelot, Le Chatelier, Oettingen u. A. fortgesetzt wurden, beschäftigten mich über fünfundzwanzig Jahre. Diese Untersuchungen sind für den Experimentator im höchsten Grade fesselnd, aber ebenso mühsam und verwickelt.

Bunsen's Theorie der discontinuirlichen Verbrennung.

Berthollet's Gesetz der Massenwirkung, jetzt einer der Grundpfeiler unserer Wissenschaft, stellte fünfzig Jahre nach seiner Entdeckung noch immer einen unbestimmten und rein qualitativen Ausdruck dar. Bunsen<sup>1)</sup> war der Erste, der dieses Gesetz einer quantitativen Prüfung unterwarf. Leider waren die Versuche, durch welche er seine Folgerungen begründete, zu spärlich. Bunsen's Ruf als Meister der chemischen Forschung und besonders als geschickter Experimentator bei Gasuntersuchungen war die Ursache für den weitverbreiteten Glauben an die discontinuirliche Natur der chemischen Umsetzung. Bunsen's Schüler blieben stets den Ansichten des Meisters treu, der es vortrefflich verstand, seine Gedanken in den Schülern anzuregen und weiter zu entwickeln.

Bunsen glaubte bewiesen zu haben, dass Berthollet's Gesetz der Massenwirkung durch eine specielle Tendenz, Verbindungen nach einem einfachen Verhältniss zu bilden, modificirt wird.

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. d. Chem. 85, 137.

Er erhitzte Gasgemische, in welchen eines der Gase, nämlich Sauerstoff, sich bei der Explosion zwischen zwei andere — Wasserstoff und Kohlenoxyd — zu vertheilen hatte; Bunsen glaubte nun beobachtet zu haben, dass die Quantität der gebildeten Verbindungen, des Wasserdampfs und der Kohlensäure, nicht nur proportional mit der relativen Quantität des vorhandenen Wasserstoffs und Kohlenoxyds variirte, sondern dass sich das Verhältniss von  $H_2O$  zu  $CO_2$  in plötzlichen Sprüngen von einem einfachen Verhältniss (1:1) zu einem anderen (1:2) änderte. Dieser Bunsen'sche Satz, welcher auch von den zahlreichen Anhängern Bunsen's weiter gelehrt und auf andere chemische Reactionen angewandt wurde, bildete im Jahre 1876 den Ausgangspunkt meiner eigenen Untersuchungen.

Es war mir nicht bekannt, dass Horstmann<sup>1)</sup> ebenfalls diesen Gegenstand aufgenommen hatte. Wir fanden beide unabhängig von einander, dass Bunsen während seiner Untersuchungen einen bedeutenden Factor vernachlässigt hatte, nämlich die Reaction zwischen Wasserdampf und Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur der Explosion. Die angewandten Gase müssen trocken sein, nicht feucht, wie sie Bunsen gebrauchte. Ich<sup>2)</sup> fand ferner, dass die Endproducte wesentlich anderer Natur sind, wenn dem durch die Explosion gebildeten Dampf während des Durchganges der Flamme die Möglichkeit gegeben wird, sich an den kalten Wänden des Gefässes zu condensiren.

Reihe	Vor der Explosion			Nach der Explosion				Temp. C	Cöeff. $\alpha$	Druck mm
	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			
1.	14.2	52.5	47.5	45.3	7.2	26.3	21.3	14 <sup>0</sup>	5.1	1000
	15.4	51.7	48.3	42.7	8.9	26.0	22.3	70 <sup>0</sup>	4.1	»
	»	»	»	42.9	8.7	26.6	21.8	80 <sup>0</sup>	4.0	»
	»	»	»	42.8	8.8	26.4	21.9	120 <sup>0</sup>	4.0	»
2.	17.3	24.0	76.0	21.4	2.6	44.1	31.9	0 <sup>0</sup>	5.9	1000
	»	»	»	20.5	3.4	44.7	31.3	70 <sup>0</sup>	4.2	»
	»	»	»	20.4	3.5	44.7	31.3	80 <sup>0</sup>	4.0	»
	»	»	»	20.4	3.6	44.4	31.6	100 <sup>0</sup>	4.0	»
	15.9	24.5	75.5	21.2	3.3	47.0	28.5	125 <sup>0</sup>	4.0	»
3.	25.9	24.5	75.5	18.0	6.5	30.2	45.3	80 <sup>0</sup>	4.2	1000
	»	»	»	17.9	6.6	30.4	45.1	100 <sup>0</sup>	4.0	»
4.	17.5	73.3	26.7	56.3	17.0	8.6	18.1	-10 <sup>0</sup>	7.0	1000
	16.8	70.8	29.2	54.8	16.1	11.8	17.3	20 <sup>0</sup>	5.0	»
	»	»	»	53.9	16.9	12.1	17.1	40 <sup>0</sup>	4.5	»
	17.5	73.3	26.7	54.0	19.3	11.2	15.5	60 <sup>0</sup>	3.9	»

<sup>1)</sup> Horstmann, Ann. d. Chem. 190, 228.

<sup>2)</sup> Dixon, Phil. Trans. 1884, Pt. 2, 665—667.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate von Explosionen gegeben, die in verschiedenen Quantitäten von Sauerstoff, gemischt mit Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ueberschusse, vor sich gingen. Der Coëfficient  $\alpha$  ändert sich, wie zu ersehen ist, mit Aenderung der Temperatur, wird aber constant bei den höheren Temperaturen.

Da der Druck von Wasserdampf 233 mm bei 70° und 355 mm bei 80° beträgt, so ist es klar, dass der während der ersten Versuchsreihe gebildete Dampf<sup>1)</sup> (191 mm) nicht ganz ausreichen würde, um das Gefäss bei 70° zu sättigen, aber unter dieser Temperatur könnte sich der Dampf an den Gefässwänden condensiren und auf diese Weise die Genauigkeit des Coëfficienten beeinträchtigen. In der zweiten Versuchsreihe würde sich der gebildete Dampf (268 mm) nicht bei oder über 80° condensiren; kleine Mengen könnten sich allerdings bei 70° condensiren. In der dritten Versuchsreihe kann sich etwas Dampf bei 80° condensiren, da der Druck des gebildeten Dampfes 358 mm betragen würde. Bei anderen Experimenten wurde der Druck variirt. Die Constante steigt immer nahe dem Punkte, wo die Condensation ermöglicht wird, an, ganz gleichgültig, wie gross auch der Druck sein mag.

Bleibt die Temperatur der Gefässwandung höher als der Condensationspunkt des Wasserdampfes, so ist es möglich, das Gesetz der Massenwirkung, wie dies Bunsen beabsichtigte, zu prüfen, und es konnte bald gezeigt werden, dass die Endproducte von einem Gleichgewichtszustande abhängen, welcher zwischen den beiden entgegengesetzten chemischen Processen hergestellt wird, nämlich einerseits zwischen der Reaction von Kohlenoxyd auf Wasserdampf, wobei Kohlensäure und Wasserstoff sich bilden, und andererseits der umgekehrten Reaction von Kohlensäure auf Wasserstoff, bei welcher Kohlenoxyd und Wasserdampf entstehen.

Wie gross auch immer die ursprünglich genommenen Mengen sein mögen, die Quantitäten der Endproducte stimmen mit der Gleichung überein:

$$\frac{\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \times \text{H}_2} = \text{const.}$$

Diese Gleichung stellt natürlich den Gleichgewichtszustand vor, welcher erreicht wird, nachdem die nach der Explosion gebildeten Producte abgekühlt sind.

<sup>1)</sup> In den Philosoph. Transactions der Royal Society of London 1884, Th. II, S. 665 sind die endgiltigen Drucke der Gase unrichtiger Weise als gleich den Anfangsdrucken angegeben; in Folge dessen besitzt der bei der Explosion gebildete Dampf thatsächlich einen geringeren Druck als der in der Tabelle angenommene.

Es ist nun der Einwand erhoben worden, dass man nicht berechtigt sei, das Gesetz der Massenwirkung anzuwenden, wenn man die reagirenden Bestandtheile nicht bei constanter Temperatur halten kann. Dieser Einwand wird jedoch beseitigt durch den Umstand, dass die gemessene und die gefundene Gleichgewichtslage sich nicht auf diejenige beziehen, welche bei der höchsten Temperatur existirte, sondern auf den Zustand, der vorgefunden wird, nachdem die Gase zu reagiren aufgehört haben. Die von mir festgestellte Thatsache, dass sich Wasserdampf auf den Gefässwänden während der Reaction condensiren kann (und so das Gleichgewicht ändert), beweist, dass die Gase wirklich (und zwar verhältnissmässig lange) auch während der Abkühlungszeit reagiren. Die Versuche stimmen in ihrer ganzen Reihe vollständig mit dem Massenwirkungsgesetz überein. Ich pflichte Bunsen darin bei, dass Berthollet's Satz auf diese Weise geprüft werden kann, und glaube, dass auf diese Weise auch seine Richtigkeit festgestellt wurde.

#### Versuche zur Feststellung der Drucke bei Explosionen.

Wie im Falle der Prüfung des Massenwirkungsgesetzes in Gasen, so spielten die Bunsen'schen Versuche<sup>1)</sup> eine führende Rolle auch bei der Untersuchung der Drucke und der Temperaturen, welche bei der Explosion von Gasen in geschlossenen Gefässen entstehen. Auch hier führten seine Versuche zu einem irrthümlichen Schluss, nämlich dass man es mit einer discontinuirlichen Verbrennung während der Explosion zu thun hat. Erhitzt man elektrolytisches Gas, oder ein Gemisch von Kohlenoxyd und der Hälfte seines Volumens Sauerstoff, so verbrennt nach Bunsen nur ein Drittel dieses Gemisches, indem die Temperatur der ganzen Gasmenge auf 3000° steigt. Es tritt nachher keine weitere Wirkung ein, bis das Gasmisch sich auf 2500° abgekühlt hat; alsdann stellt sich sprunghaft eine neue Verbrennung ein u. s. w.

Bunsen stellt auch in seiner Abhandlung die wichtige Behauptung auf, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Flamme ausbreitet, synchron ist mit der Erreichung der maximalen Temperatur und der vollständigen Verbrennung. Ich weiss nicht, worauf diese Behauptung Bunsen's basirt ist; ich fand sie annähernd richtig für die Detonationswelle selbst (Berthelot's *onde explosive*), aber vollständig unrichtig, soweit es die ursprüngliche Explosionsperiode betrifft, was in dieser Vorlesung bewiesen werden soll.

<sup>1)</sup> Ann. Phys. Chem. 131, 161.

Andere Beobachter haben im grossen und ganzen Bunsen's Arbeit über die »effectiven Drucke«, die bei Gasexplosionen erzeugt werden, bestätigen können.

Mallard und Le Chatelier<sup>1)</sup> aber, die mit sehr feinen Indicatoren arbeiteten, fanden, dass in allen schnell explodirenden Gemischen sehr hohe Drucke in sehr kurzen Zeitintervallen erzeugt werden. Diese schnell vorübergehenden Drucke sind nach Mallard und Le Chatelier verursacht durch die Compressionswelle, welche sich fortpflanzt im Moment, wo die Entflammung von Schicht zu Schicht übergreift und eine enorme Intensität in der Detonationswelle selbst erreicht werden kann. Da es diesen Forschern auf die Messung des mittleren Druckes in der ganzen Gasmasse ankam, so nahmen sie von den feineren Indicatoren Abstand und gebrauchten einen Bourdon-Messer. Die von ihnen registrierten Druckcurven ermöglichten es ihnen, die Abkühlungsgrade der Verbrennungsproducte festzustellen und auf diese Weise die maximalen Drucke und Temperaturen der Explosionen zu berechnen. Ihre Resultate können in der Behauptung zusammengefasst werden, dass die maximale Explosionstemperatur von feuchtem elektrolytischem Gas 3350° beträgt; die mittlere specifische Wärme von Wasserdampf (zwischen der angeführten Temperatur und 0°) 16.6 beträgt; die Dissociation ist innerhalb dieser Grenzen sehr unbedeutend, wenn überhaupt eine solche statthat. Andererseits steigt die mittlere specifische Wärme von Kohlensäure bei 2000° auf 13.6, und oberhalb dieser Temperatur beginnt dann die Dissociation.

Die zweiatomigen Gase ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  etc.) zeigen ebenfalls, obzwar viel weniger ausgesprochen als Wasserdampf oder Kohlensäure, eine Zunahme der specifischen Wärme.

1885 veröffentlichten Berthelot und Vieille<sup>2)</sup>, gleichzeitig mit ihnen auch Mallard und Le Chatelier, ihre Untersuchungen über die bei Gasexplosionen auftretenden Drucke. Sie bestimmten die Drucke, indem sie die maximale Beschleunigung eines Kolbens von bestimmtem Gewicht maassen, welcher sich in einer der Gravitation entgegengesetzten Richtung bewegte; hierbei brachten sie auch eine Correction an für den abkühlenden Einfluss der Wände, wenn ein kleines Explosionsgefäss zur Anwendung kam. Aus den maximalen Drucken berechneten sie die Maximaltemperaturen und gelangten so zu Resultaten ähnlich denen von Bunsen. Während aber Bunsen die beobachteten Abweichungen in den Drucken dem Umstande zuschrieb, dass  $\frac{2}{3}$  der angewandten Gasmengen bei der erreichten Temperatur unfähig waren zu reagiren, erklärten die französischen Che-

<sup>1)</sup> Annales des Mines (VIII), Bd. 4 [1883].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chim. et Phys. (VI), Bd. 4, S. 13.

miker dieselben Abweichungen durch den grossen Zuwachs der specifischen Wärme der gasförmigen Verbrennungsproducte.

Andererseits behauptet Dugald Clerk<sup>1)</sup>, dass bei einer Gasexplosion die Verbrennung sich nicht augenblicklich vollzieht, sondern dass ein Theil der Verbrennungsproducte sich schon abkühlt, während unverbrannte Molekeln noch reagiren. Darum stimmt die in Wirklichkeit erreichbare Maximaltemperatur bei einer Explosion nicht mit der theoretischen, für augenblickliche Verbrennung berechneten Temperatur, überein. Das Ausbreiten der Flamme durch das ganze Gefäss, d. h. der Entflammungsmoment der ganzen Masse, fällt nicht zusammen mit dem Augenblick des Maximaldruckes und der Maximaltemperatur. Clerk brachte in geschlossenen Gefässen Gemische von Kohlendgas und Luft, sowie Wasserstoff und Luft, zur Explosion, registrirte die Drucke mit einem Richards-Indicator und kam zum Schlusse, dass weder die Dissociation der Verbrennungsproducte, noch eine Steigerung der specifischen Wärmen als Ursachen für das Sinken der erreichten Drucke unter den theoretisch erforderlichen betrachtet werden darf. Dieses Sinken kann nur durch das allmähliche Fortschreiten der Verbrennung erklärt werden.

Was die Steigerung der specifischen Wärme der Kohlensäure betrifft, so kann sie, wie ich denke, kaum bezweifelt werden. Regnault und Wiedemann fanden eine sehr deutliche Zunahme bei constantem Druck in Temperaturgrenzen von 100° und 200°. Ich selbst habe vor kurzem zusammen mit Hrn. F. W. Rixon<sup>2)</sup> die specifische Wärme von Kohlensäure bei constantem Volumen bestimmt:

Wir fanden bei Temperaturen von 100°, 200°, 300°, 400° ein stetiges Ansteigen derselben.

Diese Experimente wurden ausgeführt, indem Kohlensäure unter Druck in eine dünne Stahlbombe eingeschlossen wurde. Die Bombe wurde in einem Gasofen erhitzt; letzterer war unten mit einer Fallthüre versehen, welche durch die fallende Bombe leicht geöffnet werden konnte. Die Bombe fiel in ein grosses Reagensglas, welches tief unter das Niveau des Wassers im Calorimeter hineinreichte. Das Gewicht der Bombe riss das Reagensglas nach unten mit; das Wasser strömte plötzlich über die heisse Bombe fort, und auf diese Weise konnte ein Verspritzen oder Entweichen von Dampf vermieden werden. Das Experiment wurde mit einer leeren Bombe wiederholt, wobei alle anderen Bedingungen die gleichen blieben. Der Unterschied in der Erwärmung des Wassers in beiden Fällen rührte demnach von der Wärme der Kohlensäure her.

<sup>1)</sup> Proc. Inst. Civil-Engineers, Bd. 85 [1886].

<sup>2)</sup> Brit. Assoc. Report 1900, S. 697.

Ferner bemühte ich mich, die spezifische Wärme von Kohlensäure mit der von Luft oder von Wasserstoff zu vergleichen, indem ich die Schallgeschwindigkeit in einer erhitzten Stahlröhre mass. Ich fand hierbei, dass es möglich ist, die Schallgeschwindigkeit in einem Gase, welches sich in einem Schlangrohr befindet, mit ziemlicher Genauigkeit zu messen. Das Rohr war 15–25 m lang und hatte 32 mm im Durchmesser. Vergleichende Versuche, angestellt mit Kohlensäure und mit Luft bei 100°, 200°, 300°, zeigten, dass die spezifische Wärme der Kohlensäure, verglichen mit der der Luft, zunimmt. Ich führe jetzt dieselben Experimente auch bei höheren Temperaturen aus, und zwar in einem grossen, durch Gas geheizten Coksofen, in welchem die Stahlröhre von feuerfesten Ziegelsteinen umgeben ist.

Andererseits beweist die leichte Zersetzbarkeit der Kohlensäure unter dem Einfluss elektrischer Entladung, dass bei Steigerung der Temperatur Arbeit verbraucht werden muss, um die Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff zu lockern. Für die Thatsache einer partiellen Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes bei der Temperatur der Detonationswelle hatte ich<sup>1)</sup> einen directen Beweis in den unverbrannten Gasen, welche nach der Abkühlung hinterblieben.

Ich glaube, dass bei der Detonation der Gase, d. h. in der Explosionswelle selbst, die erreichten Temperaturen und Drucke wesentlich durch die Dissociation und die vorausgehende Steigerung der spezifischen Wärme beeinflusst sind. In den ersten Phasen der Explosion, sowie im Falle eines Gemisches, in welchem keine Detonation entsteht, sind der Druck und die Temperatur auch beeinflusst durch den allmählichen graduellen Vorgang der Reaction.

Soweit es mir bekannt ist, existiren keine Druckdiagramme, welche die von Bunsen angenommenen successiven Partialexplosionen charakterisiren sollten.

#### Einfluss von Wasserdampf auf Verbrennungen.

Während ich Bunsen's Versuche über die Vertheilung von Sauerstoff bei Explosionen wiederholte, stiess ich auf eine eigenthümliche Erscheinung<sup>2)</sup>, welche durch ein Gemisch von getrocknetem Kohlenoxyd und Sauerstoff hervorgerufen wurde. Ich fand, dass das getrocknete Gemisch nicht bei Berührung mit einem Funken explodirt, welcher sonst sehr leicht ein feuchtes Gemisch entzündete, und dass die

<sup>1)</sup> Dixon und Smith, *Manchester Memoirs* (IV), Bd. 2 [1888].

<sup>2)</sup> Brit. Assoc. Report 1880.

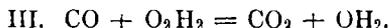
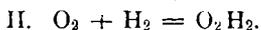
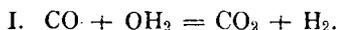
Flamme von getrocknetem Kohlenoxyd, welches in feuchter Luft leicht brennt, erlischt, sobald die Luft, welche die Flamme umgiebt, getrocknet wird. Ich weise besonders auf diese Arbeit hin und führe diesen Versuch an, nicht so sehr wegen seiner eigenen Bedeutung, sondern weil er Anlass zu einigen weitgehenden Verallgemeinerungen bezüglich der chemischen Verbindungsweise von Gasen gab.

Wenn Kohlenoxyd sich nur durch Vermittelung von Dampf oxydiren lässt, wenn ferner, wie dies auch die glänzenden Arbeiten von Baker bestätigen, Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor eine merkwürdige Inactivität beim Erhitzen in einer Atmosphäre von trockenem Sauerstoff an den Tag legen, so liegt der Gedanke nahe, dass alle Oxydationen durch den Einfluss von Wasser vollzogen werden, wie es auch eine merkwürdige Frau — Mrs. Fulhame<sup>1)</sup> — schon vor mehr als hundert Jahren bewiesen zu haben glaubte.

Ich stimme mit Frau Fulhame darin überein, dass bei der Verbrennung von Kohlenoxyd in der Luft das Wasser seinen Sauerstoff an das Oxyd abgibt, während der frei gewordene Wasserstoff sich wieder mit dem Luftsauerstoff verbindet. So übernimmt der Wasserstoff die Rolle eines Sauerstoff-Ueberträgers; ich bin aber noch nicht ganz überzeugt von der universalen Bedeutung des Wasserdampfes bei den Oxydationsprocessen, denn Cyangas kann in Abwesenheit von einer irgendwie nachweisbaren Menge Feuchtigkeit brennen. Werden diesem Gase nachweisbare Mengen Wasserdampf zugesetzt, so wird die Oxydation nur verzögert. Wird ferner ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, oder Wasserstoff und Chlor mit einem Funken in Berührung gebracht, so verbreitet sich die Explosion viel schneller in einem trocknen Gemische, als in einem feuchten.

Aber es giebt sehr bedeutende Chemiker, die ganz anderer Ansicht sind.

Mendelejeff (Grundlagen der Chemie, S. 337 und 432) glaubt, dass das Kohlenoxyd direct durch den Wasserdampf oxydirt wird, nimmt aber an, dass der frei gewordene Wasserstoff sich mit einem Molekül Sauerstoff verbindet, um Wasserstoffsuroxyd zu bilden, welches seinerseits wieder durch weiteres Kohlenoxyd reducirt wird:



<sup>1)</sup> Der Titel des fast vergessenen Buches ist: Essay on combustion, with a view to a new art of dyeing and painting, wherein the phlogistic and anti-phlogistic hypotheses are proved erroneous. By Mrs. Fulhame. London 1794.

Diese Meinung gründet sich auf seine Ueberzeugung, dass Gase sich mit einander in gleichen Volumverhältnissen verbinden. Die scheinbaren Ausnahmen von diesem Naturgesetze können durch den Umstand erklärt werden, dass die wirklichen Vorgänge sich sehr complicirt abspielen, wenn auch die Anfangsreaction immer bei gleichen Volumverhältnissen stattfindet. Das Gesetz, nach welchem Reactionen in gleichen Volumenverhältnissen allen anderen vorangehen, liefert nach Mendelejeff die einfachste Erklärung für die Nothwendigkeit der Anwesenheit von Wasserdampf, falls eine Verbindung zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff eintreten soll; eine unvermittelte Oxydation von Kohlenoxyd durch Sauerstoff wäre eine Reaction in ungleichen Volumenverhältnissen.

Auf den allgemeinen Werth des Mendelejeff'schen Gesetzes möchte ich hier nicht eingehen; es wird für meinen unmittelbaren Zweck genügen, auf ein Experiment hinzudeuten, welches ich mit Kohlenoxyd und Stickoxydul ausgeführt habe. Mischt man diese Gase in der gewöhnlichen Weise über Quecksilber zusammen, so explodiren sie mit Leichtigkeit nach Berührung mit einem Funken. Nach Mendelejeff giebt es in diesem Falle keine Ursache, welche die Explosion verhindern könnte, auch wenn die Gase völlig trocken sind, da man es hier mit gleichen Volumen zu thun hat. In Wirklichkeit aber explodiren die Gase im völlig trocknen Zustande nicht; eine Spur Wasser macht das Gemisch aber wieder sehr explosiv. Es scheint also, dass der Einfluss des Wasserdampfes nicht durch das Gesetz der gleichen Volume erklärt werden kann.

Der verstorbene Prof. Lothar Meyer (diese Berichte 19, 1099 [1886]), welcher einer der Ersten war, die das Experiment mit trocknen Gasen wiederholten, sprach den Gedanken aus, dass es die für die Entzündung von Kohlenoxyd und Sauerstoff nothwendige hohe Temperatur sei — verglichen mit der Temperatur, bei welcher Kohlenoxyd und Wasserdampf reagiren —, welche die Vereinigung der feuchten Gase begünstige.

Indem sich Lothar Meyer so auf meinen Standpunkt bezüglich des Reactionsverlaufes stellt, erklärt er denselben durch den Umstand, dass eine directe Oxydation eine viel höhere Temperatur erfordert, als eine indirecte. Er fand, dass ein sehr kräftiger Funken, welcher durch eine aus trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff bestehende Gas säule geschickt wird, die Vereinigung der Gase hervorbringt, und dass in einem starken Funkenstrom sich die Vereinigung in kurzer Zeit vollzieht. Die Combination vollzieht sich nach ihm in Folge der hohen Temperatur, welche in der Entladungsbahn selbst hervorgehoben wurde, und nimmt in der Umgebung derselben ab.

Wäre die Lothar Meyer'sche Ansicht richtig, so müsste man erwarten, dass die Entzündbarkeit von Kohlenoxyd in Luft sehr erleichtert wird, wenn die Temperatur eines der Gase ansteigt. Wie aber Moritz Traube<sup>1)</sup> zuerst fand, erlischt ein durch Vitriolöl getrockneter und dann angezündeter Gasstrahl von Kohlenoxyd, sobald er in ein Gefäss von trockner Luft hinübergeleitet wird. Die Flamme verschwindet gewöhnlich in einer Entfernung von 1—2 cm von der Gefässöffnung. Dasselbe Resultat wird erreicht, wenn man einen Kohlenoxydstrom vor seiner Verbrennung stark in einer Platinröhre erhitzt.

Es ist also schwer begreiflich, dass eine Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff, welche eine durchschnittliche Temperatur von mindestens 3000° besitzt, in Folge einer nicht genügend hohen Temperatur in getrockneten Gasen ausgelöscht werden könnte.

In derselben Weise bleibt es unverständlich, wie das intensiv erhitze Kohlenoxyd, welches sich bei der Explosion von Cyangas bildet, nicht in der Vorderseite der Welle brennen kann, während doch die Hitze eines bis auf Rothgluth erhitzten Platindrahtes ausreicht, um die chemische Verbindung hervorzurufen.

Beketoff (Bull. Acad. St. Pétersbourg [N. S.] 2, 175) unterwarf ein trocknes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff der Funkenentzündung, und fand, dass sich allmählich Kohlensäure bildet. Er rief auch die Vereinigung der trocknen Gase hervor, indem er ihnen 10 pCt. Cyangas zusetzte und das Gemisch zur Explosion brachte. Beketoff's Ansicht über die Function der Feuchtigkeit besteht darin, dass dieselbe in Folge ihrer leichten Dissociirbarkeit in Wasserstoff und ein Sauerstoffatom, indem der Sauerstoff sich mit dem Kohlenoxyd verbindet, wirkt. Wasserdampf, sagt Beketoff, beginnt schon bei 800° zu dissociiren, Sauerstoff bleibt noch bei 2000° beständig. »Die Wasserdampfmoleküle liefern den für die Verbrennung unentbehrlichen Sauerstoff viel leichter, als es der Sauerstoff selber thun kann«. Aber diese Theorie erklärt nur ein Stadium der Reaction. Ist das Kohlenoxyd nicht im Stande, das Sauerstoffmolekül aufzuspalten, so bleibt es unklar, warum derselbe Process leichter vom Wasserstoff hervorgerufen werden soll. Die Reactionswärme bei der Entstehung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd ist grösser, als die Reactionswärme bei der Entstehung von Wasserdampf aus Wasserstoff. Beketoff giebt uns dadurch nur eine grössere Schwierigkeit zu erklären.

Die von Lothar Meyer und Beketoff vertretene Ansicht, dass ein trocknes Gemisch sich in Folge der Stabilität der Sauerstoffmole-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1890 [1885].

küle der Explosion widersetzt, veranlasste mich zur Untersuchung, wie ein Funke auf ein getrocknetes Gemisch von Kohlenoxyd und ozonirtem Sauerstoff einwirkt. Geht durch die Mischung ein Funke, welcher zwischen Drähten entsteht, die von einander 7 mm entfernt sind, so erfolgt keine Explosion; dagegen bildet sich ein bedeutender »Hof«, bestehend aus blauem Licht rings der Funkenspur. Das Experiment zeigte, dass eine bedeutende Quantität Ozon keine leichtere Entzündbarkeit der Mischung hervorrief. Der Widerstand, welcher der Explosion geleistet wird, kann nicht mehr durch die Stabilität des Sauerstoffs erklärt werden, da hier doch genügend Ozon vorhanden ist, um  $\frac{2}{3}$  des Kohlenoxyds zu verbrennen.

In derselben Weise wurden auch von mir und meinen Schülern trockne Gemische von Kohlenoxyd mit Chloroxyden untersucht. Die Explosion der Chloroxyde, verbunden mit einem Freiwerden von nascirendem Sauerstoff, verursachte nur eine partielle Verbrennung des Kohlenoxyds.

Bei der Betrachtung der Rolle der Feuchtigkeit im Verbrennungsprocesse von Kohlenoxyd müssen wir den Umstand im Auge behalten, dass trocknes Kohlenoxyd und Sauerstoff sich ohne Flamme bei Berührung mit einem rothglühenden Platindrahte verbinden, und dass bei der Explosion von einem Cyangas-Sauerstoff-Gemische sich das zunächst entstehende Kohlenoxyd vollständig mit dem Sauerstoffüberschusse vereinigt, um Kohlensäure zu bilden. Die darauffolgende Reaction aber ist verhältnissmässig langsam. Die einzige Hypothese, welche die Thatsachen genügend erklärt, scheint mir die folgende zu sein:

Aus dem Zusammentreffen der Kohlenoxyd- mit den Sauerstoff-Molekülen in hoch erhitztem Zustande resultiren nicht die stärksten Collisionen bei der Verbindung, denn dann würde die Temperatur des Productes grösser, als seine Dissociationstemperatur sein. Wasserdampf ist jedoch nicht so leicht dissociirbar wie Kohlensäure. Finden heftige Collisionen zwischen Kohlenoxyd- und Wasserdampf-Molekeln statt, so kann ein chemischer Austausch eintreten, da die Bildungswärme der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Wasserdampf klein ist (9200 cal.)

Der freigewordene Wasserstoff kann sich wieder mit Sauerstoff verbinden, da Wasserdampf unter diesen Bedingungen stabil bleibt. Kurz, eine Explosion kann in den trocknen Gasen nicht entstehen, weil die Temperatur einer directen Oxydation zu hoch wäre. In Anwesenheit von Feuchtigkeit aber entsteht die Explosion in Folge der indirecten Oxydation. Diese Theorie könnte a fortiori auch auf die Nichtexplosion von Kohlenoxyd mit ozonisirtem Sauerstoff oder Chlor-

dioxyd übertragen werden, denn es entsteht mehr Hitze bei der Oxydation durch diese Körper, als wenn reiner Sauerstoff angewendet wird.

Bei der Explosion von Cyangas mit Sauerstoff würde die hohe Temperatur, welche an der Vorderseite der Welle entsteht, die directe Verbindung des dort gebildeten Kohlenoxyds mit Sauerstoff verhindern. Hinter diesem Wellentheile würde das Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf eine Temperatur unter dem Dissociationspunkte sinken, und die Reaction würde beginnen. Ich denke, dass dies in befriedigender Weise die Thatsachen erklärt, warum die Flamme von vollständig verbrennendem Cyangase von geringerer Intensität ist, und warum die Periode, während welcher die Gase ihre Leuchtkraft im hinteren Theile der Welle behalten, eine längere wird. Ich möchte hinzufügen, dass Bunsen, ebenso wie Deville, der Ansicht war, dass das Brennen des Kohlenoxyds durch Dissociation verzögert wird.

Es wurde gezeigt, dass Kohlensäure gebildet wird, wenn ein elektrischer Funken durch die trocknen Gase durchschlägt. Der Funken verursacht auch eine Dissociation der trocknen Kohlensäure. Man kann annehmen, dass die durch die Funkenhitze in Freiheit gesetzten Mengen Kohlenoxyd und Sauerstoff sich theilweise beim Abkühlen wieder verbinden, während der Rest, der sich schnell mit inerten Gasen mischt, dadurch der Wiedervereinigung entzogen wird. Schlägt ein Funken durch ein Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch durch, so sind die längs der Funkenspur befindlichen Gase anfangs zu heiss, um sich verbinden zu können, sie erwerben aber diese Fähigkeit in dem Maasse, wie sie sich abkühlen.

In einem Gemische von den drei Gasen ist das Gleichgewicht erreicht, wenn die Geschwindigkeit der Vereinigung der der Dissociation gleich wird.

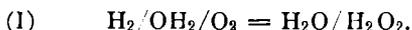
Die leichte Vereinigung zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff ohne Vermittelung einer Flamme an der Oberfläche eines erhitzten Platindrahtes kann wieder durch die gleiche Hypothese erklärt werden, wenn wir annehmen, dass das Platin als Leiter wirkt, der dem Gasgemische die Wärme entzieht.

Armstrong's<sup>1)</sup> Ansicht besteht darin, dass chemische Umsetzung und Elektrolyse conjugirte äquivalente Begriffe sind, oder, dass eine chemische Einwirkung nichts anderes als eine umgekehrte Elektrolyse ist. Es giebt eigentlich keine einfache Umsetzung zwischen zwei Körpern.

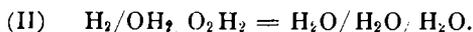
Die Oxydation ist ein indirecter Process, welcher in einer Kette vor sich geht, die aus der oxydablen Substanz, Wasser und Sauerstoff

<sup>1)</sup> Armstrong, Journ. chem. Soc. 83, 1088 [1903].

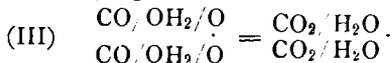
besteht. So z. B. kann das Brennen von Wasserstoff im Sauerstoffstrom durch folgendes Symbol wiedergegeben werden:



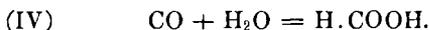
Das gebildete Wasserstoffsperoxyd wird entweder durch die Hitze zerstört oder wirkt auf weiteren Wasserstoff durch Vermittelung von Wasser ein:



Bei der Verbrennung von Kohlenoxyd nahm Armstrong zu nächst folgenden Vorgang an:



Aber in einer späteren Abhandlung spricht er die Vermuthung aus, dass Wasser direct auf Kohlenoxyd reagirt, indem sich Ameisensäure bildet:

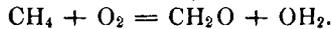


Die Ameisensäure liefert ihrerseits direct oder indirect Kohlen säure und Wasserstoff. Man sieht sofort, dass Armstrong in Gleichung IV die Möglichkeit einer directen Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf zugiebt. Ich sehe nun nicht ein, warum er nicht zugeben kann, dass Wasserdampf und Kohlenoxyd in der Weise auf einander einwirken können, dass Kohlensäure und Wasserstoff entstehen, was doch die einfachste Erklärung für die Thatsachen wäre.

Was die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff betrifft, so konnte ich nicht nachweisen, dass Wasserdampf irgend einen Einfluss hatte, sobald die Explosion, veranlasst durch einen Funken, eingesetzt hat. Aber Brereton Baker führte den Nachweis, dass die sehr sorgfältig gereinigten und getrockneten Gase bei Berührung mit einem rothglühenden Draht nicht explodiren, wohl aber geht eine allmähliche Verbindung dieser Gase von statten. Wasser ist also nicht das nothwendigste Intermedium, wohl aber, wie Armstrong sich äussert, ist die Anwesenheit »leitenden« oder »unreinen« Wassers nothwendig. Es müsste folglich in seiner angeführten Gleichung noch ein anderer Begriff symbolisirt werden, da er nur ein Molekül reinen Wassers dort annimmt. Diese Thatsache gewinnt an Bedeutung, wenn wir versuchen, Armstrong's Gleichungen auf die in der Explosionswelle stattfindenden Reactionen anzuwenden. Nimmt man aber an, dass etwas »unreines« Wasser nöthig ist, um Wasserstoff zu verbrennen, so kann man der Versuchung nicht widerstehen, zu fragen, warum könnte eigentlich dieselbe Wirkung nicht von »unreinem« Gas hervorgebracht werden? Der im Handel vorkommende »reine« Wasserstoff enthält meist kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, und Kohlenwasserstoffe sind, wie Dr. Bone nachgewiesen hat, leichter

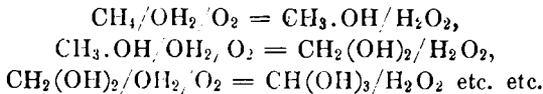
oxydabel als Wasserstoff. Baker wies ferner mit Sicherheit nach, dass reiner Wasserstoff bei einer höheren Temperatur zu verbrennen beginnt, als gewöhnlich vorausgesetzt wird; er hat aber keinen Beweis dafür gegeben, dass Wasser, sei es reines oder unreines, nothwendig ist, um eine Explosion im elektrolytischen Gas hervorzurufen.

Dr. Bone zeigte vor kurzem in einer bedeutenden Reihe von Versuchen, dass bei langsamer Oxydation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, etwas unter Rothgluth, sich allmählich Wasser und Formaldehyd bilden:



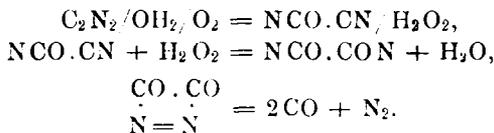
Der so entstandene Formaldehyd kann sich wieder in Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzen oder sich zu Kohlenoxyd und Wasserdampf oxydiren. Nach Bone vertheilt sich der Sauerstoff auf den Wasserstoff und den Rest des Kohlenwasserstoffs; in keinem Stadium der langsamen Oxydation konnte freier Wasserstoff oder freier Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Armstrong glaubt, dass Bone's Versuche seine Ansichten nur bestätigen, und dass die Oxydation der Kohlenwasserstoffe als eine Reihe von Hydroxytirungen aufgefasst werden kann, bei welchen der Sauerstoff elektrolytisch durch das leitende Wasser übertragen wird:



Aber Armstrong wendet seine elektrolytische Theorie nicht nur auf Systeme mit mässiger Temperatur an. Er sucht auch, durch dieselbe die Chemie der Explosionswelle bei sehr hohen Temperaturen zu erklären.

Für die Explosion von Cyangas, z. B. mit einem gleichen Volumen von Sauerstoff, stellt Armstrong folgende Symbole auf:



Bevor ich aber diese Ansichten der Kritik unterwerfe, möchte ich noch über die Natur der Explosionswelle, sowie ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen einige Worte sagen.

Die Explosionsgeschwindigkeit in Gasen.

Mein erster Versuch, die Geschwindigkeit zu messen, mit welcher sich eine Explosion in Gasen fortpflanzt, war durch den Wunsch veranlasst, die Theorie der Verbrennung von Kohlenoxyd einer kritischen Prüfung zu unterwerfen — eine Theorie, welche mir als an-

nehmbar erschien. Ich dachte und denke noch, dass, wenn die Verbrennung stattfindet, dank der Wechselwirkung von Kohlenoxyd und Wasserdampfmolekeln, oder, wenn es für den Fortgang der Verbrennung nöthig ist, dass Kohlenoxyd, Wasserdampf und sogar noch Sauerstoff in Berührung kommen, doch immerhin aus dem Gesetz der Massenwirkung der folgende Schluss gezogen werden muss: Es wird, wenn die Quantität des Wasserdampfes über das für die Verbrennung nothwendige Maass wächst, auch die Geschwindigkeit der Umsetzung in demselben Maasse wachsen. Ich konnte diese Voraussetzung experimentell bestätigen, fand aber auch zugleich, dass die Geschwindigkeit einer Explosion von feuchtem Kohlenoxyd und Sauerstoff enorm unterschätzt wurde. Die Explosionsgeschwindigkeit wächst mit dem Hinzufügen von Wasserdampf, bis Letzterer über 5 pCt. der Mischung ausmacht.

Gleichzeitig haben Berthelot und Le Chatelier, unabhängig von einander arbeitend, ebenfalls die Explosionsgeschwindigkeiten in Gasen geprüft. Berthelot machte die bedeutende Entdeckung, dass die Geschwindigkeit der Explosion am Anfang schnell wächst, bis sie ein Maximum erreicht, welches dann constant bleibt, ganz gleichgültig, wie lang die Gassäule auch sei. Die Explosionsgeschwindigkeit stellt demnach eine neue physikalisch-chemische Constante dar, welche eine grosse theoretische und praktische Bedeutung besitzt. Der Name »Onde explosive« wurde von Berthelot auf die Flamme bezogen, die sich durch das explosive Gasgemisch mit der maximalen Geschwindigkeit fortpflanzt.

Berthelot hat alsdann eine bemerkenswerthe Theorie aufgestellt, um die Fortpflanzung der Explosionswelle zu erklären. Er nahm an, dass die Welle sich mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit bewegte, welche den während der Explosion gebildeten erhitzten Molekülen zukommt, bevor sie noch Zeit hatten, irgend welche vom chemischen Prozesse herrührende Hitze zu verlieren. Diese Theorie nimmt an, dass die Explosion sich in Folge des successiven Aufeinanderstossens der Moleküle fortpflanzt, gerade so wie eine Schallwelle sich in der Luft fortpflanzt. Wenn dem so ist, so macht diese Theorie alle anderen Theorien überflüssig, welche zu ihrer Begründung die Juxtaposition von drei oder mehreren Molekülen, um chemische Prozesse hervorzurufen, annehmen.

Obwohl ich nicht mit der Berthelot'schen Methode, die theoretische Geschwindigkeit der Explosionswelle zu messen, einverstanden bin, so denke ich doch, dass er das Problem in der Hauptsache richtig erfasst hat.

Ich modificirte seine Formel, indem ich die Thatsache in Rechnung zog, dass die Welle nicht nur durch die verbrannten, sondern

auch durch die unverbrannten Moleküle (mit welchem die ersteren Geschwindigkeiten austauschen) bewegt wird, und dass in Folge der Zusammenstöße die Hälfte der unverbrannten Molekeln erhitzt wird, bevor sie verbrennen.

Ich berechnete alsdann, mit welcher Geschwindigkeit eine Schallwelle sich durch ein derart erhitztes Gasgemisch fortpflanzen würde, und fand eine sehr nahe Uebereinstimmung zwischen den so berechneten Geschwindigkeiten und den Explosionsgeschwindigkeiten, die mittelst eines Chronographen in einer langen Röhre gemessen werden können.

Ich untersuchte ganz besonders den »dämpfenden« Einfluss von inerten Gasen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle und fand, dass die verzögernde Wirkung im directen Verhältniss zum Volumen und zur Dichte des hinzugefügten inerten Gases steht.

Elektrolytisches Gas mit einem Ueberschuss I. von Sauerstoff  
und II. von Stickstoff.

I.	{ Mischung. . .	$H_2 + O$	$H_2 + O + O$	$H_2 + O + O_3$	$H_2 + O + O_5$	$H_2 + O + O_7$
	{ Geschwindigkeit	2821	2328	1927	1707	1281
II.	{ Mischung. . .	$H_2 + O$	$H_2 + O + N$	$H_2 + O + N_3$	$H_2 + O + N_5$	$H_2 + O + N_7$
	{ Geschwindigkeit	2821	2426	2055	1822	—

Man kann also rückwärtsschliessen: Wenn ein hinzugefügtes Gas die Welle um einen Betrag der direct proportional ist dem Volumen und der Gasdichte, verzögert, so ist ein solches Gas inert, insofern es die primäre Fortpflanzung am Vordertheil der Welle betrifft. Wird das Gas später als chemisch verändert vorgefunden, so ist anzunehmen, dass diese Veränderung in Folge einer secundären Reaction, die im hinteren Wellentheile stattgefunden hat, vor sich ging.

Dieses wird durch die Zahlen illustriert, welche für die Explosionsgeschwindigkeiten eines Gemisches von Cyangas und Sauerstoff — rein oder verdünnt mit einem anderen Gase — gefunden wurden:

Gemisch . . .	$C_2 N_2 + O_2$	$C_2 N_2 + 2 O_2$	$C_2 N_2 + 3 O_2$
Geschwindigkeit	2728	2321	2110
Gemisch . . .	—	$C_2 N_2 + O_2 + N_2$	$C_2 N_2 + O_2 + 2 N_2$
Geschwindigkeit	—	2398	2165

Cyngas, mit einem gleichen Volumen von Sauerstoff vermischt, wird zu Kohlenoxyd und Stickstoff verbrannt. Die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung ist in diesem Falle viel grösser, als wenn zwei Volumina Sauerstoff in Anwendung kommen, und die Endproducte sind Kohlensäure und Stickstoff. Diese Thatsache ist an und für sich ein Argument zu Gunsten der Ansicht, dass der Kohlenstoff

im Vordertheile der Welle direct zu Kohlenoxyd verbrennt. Aber eine viel auffallendere Bestätigung dieses Punktes wird erhalten beim Vergleich der Explosionsgeschwindigkeiten in Gasgemischen, die 1. genügend Sauerstoff enthalten, um den Kohlenstoff direct zu Kohlensäure zu verbrennen, und 2. wenn der überflüssige (über den für die Oxydation zu Kohlenoxyd nöthigen) Sauerstoff durch einen entsprechenden Theil Stickstoff ersetzt wird.

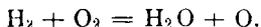
Elektrolytischem Gase beigemengter Sauerstoff hindert die Explosion mehr als Stickstoff. In genau derselben Weise hindert der zu einer Mischung von gleichen Volumina Cyangas und Sauerstoff hinzugefügte Sauerstoff die Explosion mehr als ein entsprechendes Volumen Stickstoff dies thun würde. Wir ziehen also den Schluss, dass der einer Mischung von der Formel  $C_2N_2 + O_2$  hinzugefügte Sauerstoff ebenso inert bleibt (insofern er die Wellenfortpflanzung betrifft) wie Sauerstoff, der zu einer Mischung von der Formel  $2H_2 + O_2$  hinzugefügt wird. Dieselben Erscheinungen treten bei der Explosion von Sumpfgas, Aethylen, Acetylen auf.

Der Ersatz desjenigen Theiles Sauerstoff, welcher nothwendig ist, um den im Gemische enthaltenen Kohlenstoff von der Kohlenoxydstufe auf die Kohlensäurestufe zu bringen, durch Stickstoff steigert die Explosionsgeschwindigkeit. Diese Thatsachen stehen folglich nur mit der Ansicht im Einklang, dass der Kohlenstoff direct zu Kohlenoxyd verbrannt wird und die Bildung der Kohlensäure erst nachträglich erfolgt.

Ich möchte hier nicht versuchen, alle die Einwände zu discutiren, welche gegen meine Schallwellen-Formel für die Explosionswelle erhoben werden können. Ich glaube nicht, dass diese Formel exact sein kann; denn sie setzt die Kenntniss der specifischen Wärmen von Gasen bei sehr hohen Temperaturen voraus und nimmt ferner an, dass die Reaction vollständig im Momente des Wellendurchganges ist. Möglich, ist es, dass die Fehler sich gegenseitig aufheben; jedenfalls hat diese Formel Resultate vorausgesagt, die später als sehr nahe der Wirklichkeit befunden wurden. Ein Vergleich der folgenden Geschwindigkeiten in Metern pro Secunde — berechnet und gefunden — für sehr verschiedene Gasgemische bestätigt diese Behauptung, wie aus der Tabelle ersichtlich ist:

Gemisch	Berechnet	Gefunden
$8H_2 + O_2$	3554	3535
$H_2 + 3O_2$	1740	1712
$2H_2 + Cl_2$	1832	1849
$C_2N_2 + O_2$	2725	2728
$C_2N_2 + O_2 + 2N_2$	2166	2163
$C_2H_4 + 2O_2 + 8N_2$	1727	1734

Bei der Berechnung der obigen Grössen für Wasserstoff- und Sauerstoff-Gemische wurde der Zerfall des Sauerstoffmoleküls in Betracht gezogen. Wäre die Veränderung nur durch einfache Collision der Moleküle verursacht, so müssten wir voraussetzen, dass bei der Explosion von elektrolytischem Gas ein Sauerstoffatom frei wird:



Die Welle wird also in diesem Falle bewegt theils durch das verbrannte Gas (Wasser), theils durch das halbverbrannte Gas (Wasserdampf, Wasserstoff und atomistischer Sauerstoff). Die mittlere Dichtigkeit dieses Gasgemisches würde sich auf 7 belaufen, bezogen auf Wasserstoff.

Nun wäre es fast unverständlich, wie die Explosionsgeschwindigkeiten von solchen verschiedenartigen Gasen durch eine und dieselbe Formel bestimmt werden könnten, wenn nicht die Art der Wellenfortpflanzung in allen Fällen gleichartig wäre. Es ist unbegreiflich, wie dieses zutreffen könnte, wenn wir mit Armstrong voraussetzen würden, dass in jedem einzelnen Falle eine Reihe von gleichartigen Zwischenproducten (>compatible compounds<) gebildet werden, die sich wieder zersetzen.

Der Umstand ferner, dass schwere inerte Gase die Explosionswelle in derselben Weise dämpfen, wie sie es bei der Schallwelle thun, erscheint mir als ein wichtiger Beweis für die Thatsache, dass die Explosionswelle und Schallwelle in derselben Weise sich fortplauzen.

Die Schallwellenformel findet keine Anwendung in dem Falle, wenn der chemische Umsatz ein indirecter ist, wie es bei der Explosion von feuchtem Kohlenoxyd in Sauerstoff zutrifft.

In den anderen Fällen, in welchen die Schallwellenformel eine Anwendung finden kann, so z. B. im Falle eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor, Cyangas und Sauerstoff etc., genügt der Zusatz von 2 pCt. Wasserdampf, um die Explosionsgeschwindigkeit bedeutend herunterzudrücken.

#### Photographische Analyse der Explosionsflammen.

Die Untersuchungen Le Chatelier's über die Anfangsphase der Explosion erschienen kurz nach der Berthelot'schen Entdeckung der Detonationswelle in Gasgemischen. Die Methode, welche Le Chatelier am geeignetsten fand, um die Fortpflanzung der Flamme zu fixiren, war eine photographische; die Bewegungen längs der Röhre wurden auf einem empfindlichen, sich horizontal bewegenden Papier aufgenommen. Nachdem es Le Chatelier nicht gelungen war, irgendwelche photographische Abbildungen der Kohlenoxyd-Sauerstoff-Flamme zu fassen, brachte er eine Mischung von Schwefel-

kohlenstoff mit Sauerstoff oder mit Stickoxyd zur Anwendung, da diese Mischungen hoch active Flammen geben.

Werden die Gase am offenen Ende einer langen Röhre angezündet, so dehnt sich die Flamme längs der Röhre auf eine gewisse Entfernung aus mit einer gleichmässigen langsamen Geschwindigkeit, welche Mallard und Le Chatelier als die richtige Geschwindigkeit, hervorgebracht durch Leitung, betrachten. Im Falle einer Mischung von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoff bemerkt man, dass die erwähnte erste gleichmässige Bewegung durch eine Reihe von Schwingungen der Flamme ersetzt wird, welche manchmal eine immer grössere Amplitude bekommen, um nachher wieder langsam zu verschwinden, manchmal aber zu einer Detonationswelle Anlass geben. Im Falle einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff erscheint die vorläufige gleichmässige Bewegungsperiode viel kürzer und wird sofort durch eine Detonationswelle ersetzt. Diese beiden Mischungen können als Prototype betrachtet werden. Die Erscheinungen in einer Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Mischung sind für alle Sauerstoff-Mischungen typisch, die Erscheinungen in einer Schwefelkohlenstoff-Stickoxyd-Mischung sind typisch für Luftmischungen im allgemeinen.

Oettingen und Gernet<sup>1)</sup> unternahmen es, die Richtigkeit des Bunsen'schen Princips der partiellen successiven Explosionen nachzuweisen. Dank einer sehr geistreichen Anordnung gelang es ihnen, einen Funken durch ein Eudiometer durchschlagen zu lassen und zwar im Augenblicke, wenn die Abbildung der Röhre vermittelt eines rotirenden Spiegels in eine Camera reflectirt wurde, sodass das Licht der Flamme, sowie ihre Bewegungen, auf der photographischen Platte aufgenommen werden konnten. Aber trotzdem die von elektrolytischem Gas herrührende Flamme intensiv hell erschien, zeigte ihr Spectrum nur die Natrium- und Calcium-Linien, und selbst die empfindlichsten photographischen Platten zeigten »kaum eine Spur des Processes«. Nachdem der Versuch so fehlgeschlagen war, führten sie in die Röhre fein vertheilte Salze ein und fanden, dass die glänzendsten Abbildungen durch Kupferchlorür geliefert werden.

Die Abbildungen zeigen den Durchgang der Wellen, nach hinten und vorne scharf von den Enden der Röhre reflectirt und allmählich an Intensität und Geschwindigkeit abnehmend. Diese sichtbaren Wellen sind nach Oettingen nicht das Bild des Verbrennungsprocesses selbst, sondern sind Compressionswellen, welche sich durch die Verbrennungsproducte bewegen, nachdem sich die Explosion vollzogen hat. Die kleinen Metallpartikel, welche im erhitzten Dampf

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 33, 586 [1888].

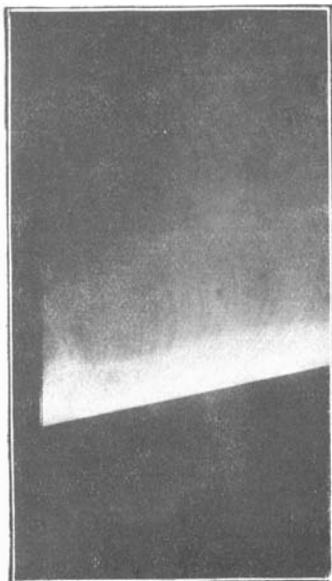


Fig. 1.

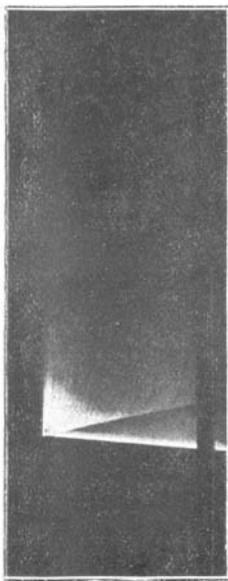


Fig. 2.

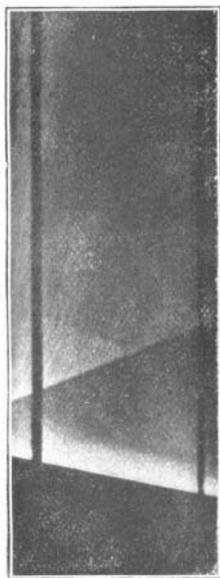


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

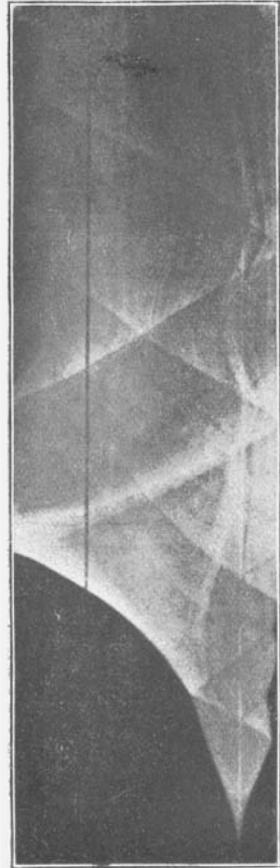


Fig. 6.

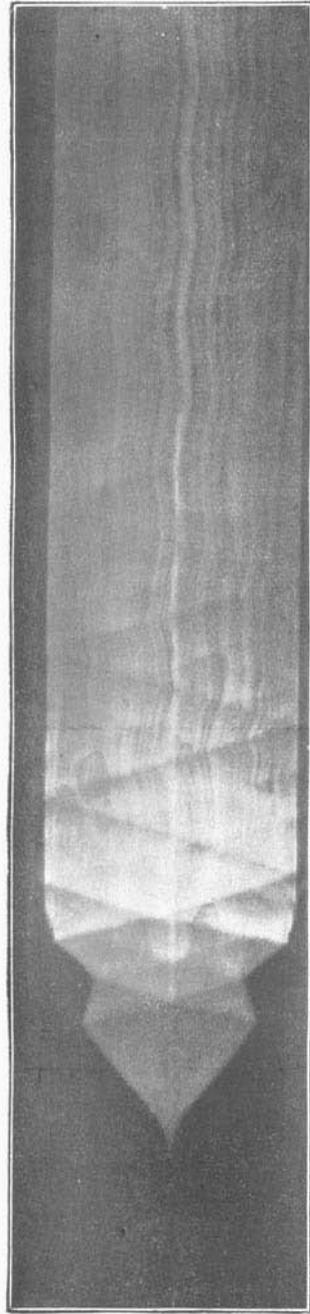


Fig. 7.

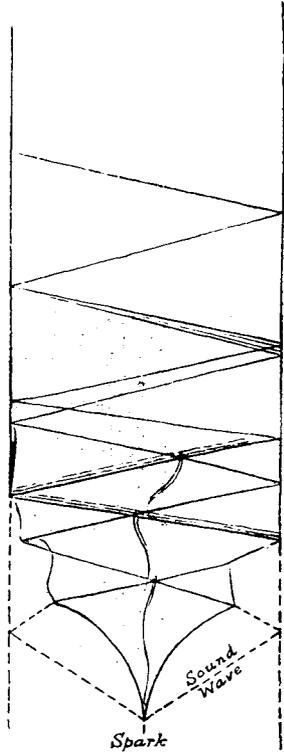


Fig. 7 a.

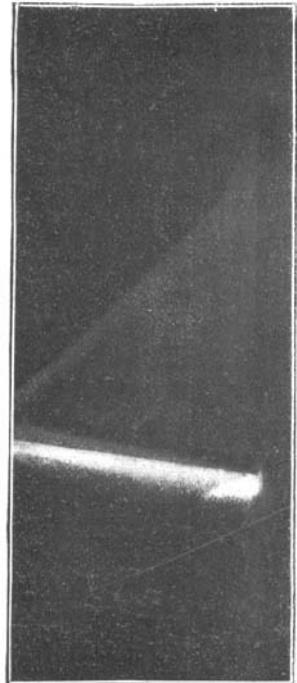


Fig. 8.

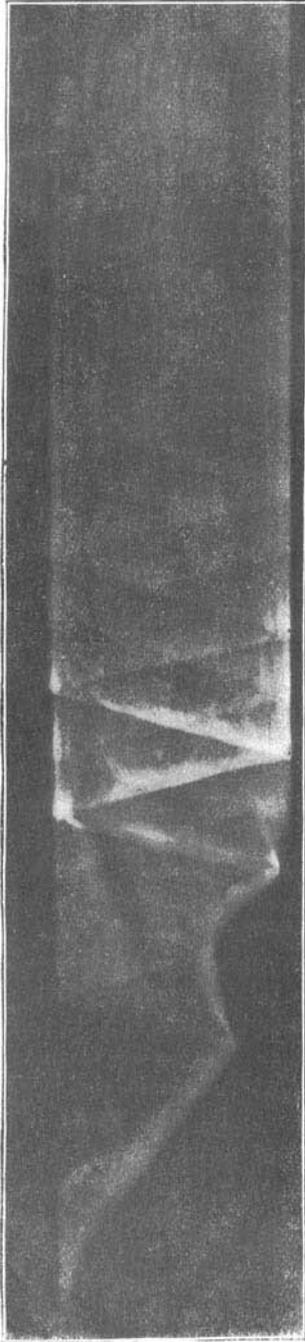


Fig. 9.



Fig. 10.

suspendirt sind, glühen in Folge der auf sie durch den heisseren, aber unsichtbaren Theil des Dampfes übertragenen Hitze.

Die Explosion selbst, sagt er, ist völlig unsichtbar. Zunächst möchte ich die Reproduction des von ihm erhaltenen Bildes auf die Wand werfen. Dieses wird, wenn man elektrolytisches Gas in der Mitte einer 400 mm langen Eudiometerröhre erhitzt, erzeugt. Das Bild des Funkens ist in Folge der Reflexion von den beiden Eudiometerenden in eine verticale Linie ausgezogen. Man sieht eine Zeit lang nichts anderes an der Platte ausser einer dünnen, wellenförmigen Linie, welche nach Oettingen von den durch den Funken zur Gluth erhitzten Metallpartikeln herrührt. Nach Verlauf von  $\frac{1}{1000}$  Sekunde geräth dann der Röhreninhalt ins Leuchten, und man wird einer Welle gewahr, vom oberen Ende der Röhre ausgehend, die ganze Gasmasse durchschneidend bis zum unteren Ende, wo sie reflectirt wird und so fort, hin und zurück, ungefähr vier Schwingungen vollziehend, bis sie wieder erlischt. Die Photographie giebt sehr schön den Durchgang der Compressionswellen durch erhitzte Gase wieder: ich kann aber in dieser Photographie keinen Beweis für die Oettingen'schen Schlüsse erblicken, nämlich dass die richtige Detonationswelle vom Funken ausgeht und ihre Compressionswelle einige Male die Röhre durchschritten hat, bevor sie durch die glühenden Salztheile sichtbar gemacht wurde.

Die nächstfolgende Photographie reproducirt den Fall, wenn die Gase an einem Punkte erhitzt wurden, welcher sich in der Entfernung gleich  $\frac{1}{4}$  der Röhrenlänge von einem der Röhrenenden befindet. In diesem Falle bemerkt man eine Verschiebung der wellenförmigen Linie, welche den Funken mit dem leuchtenden Theile verbindet. Dies ist aber kaum genügend, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die sichtbare Welle nichts anderes als der Rest einer Detonationswelle sei, welche, vom Funken beginnend, sich nach oben bewegte, und unten und dann oben reflectirt wurde. Ich möchte den directen Beweis liefern, dass die Interpretation dieser Photographien, wie sie von Oettingen vorgeschlagen wird, irrthümlich ist. Die Flamme beginnt ihre Bewegung thatsächlich langsam, ihre Geschwindigkeit wird aber merkwürdig beeinflusst, nachdem sie von einem Röhrenende reflectirt wurde.

Es ist vollständig richtig, dass die durch elektrolytisches Gas erzeugte Flamme am Anfang eine sehr schwache Leuchtkraft besitzt, das hält aber nur an, solange sich die Flamme langsam bewegt.

Ausser diesen primären Wellen giebt es noch andere, auf welche Oettingen und Gernet die besondere Aufmerksamkeit lenken; das sind »secundäre Wellen«, welche fast parallel den primären verlaufen.

Die bereits erwähnte Photographie zeigt sehr klar die nahe zu einander verlaufenden Wellen, welche alle parallel der Hauptwelle sich erstrecken. Andere Abbildungen zeigen ungefähr dieselbe Erscheinung von schwächeren Wellen, die fast parallel zu einander verlaufen und manchmal mit den primären Wellen collidiren. Oettingen und Gernet behaupten, dass sie keinen anderen Grund für diese, in kurzen Intervallen auftretenden Wellen finden können, als das Stattfinden von successiven Explosionen, die an den Elektroden beginnen, genau so wie sich Bunsen dieses vorstellte. Die Beweisführung für diese Behauptung erscheint mir ausserordentlich mangelhaft. Meine eigenen Photographien zeigen, wie complicirt der Verlauf der Reflectionen ist, wenn Gase in einer kurzen Röhre zur Explosion gebracht werden, und wie ausserordentlich leicht »annähernd parallele Wellen« entstehen bei der einfachen Entzündung der Gase. In den vielen Photographien, die von mir und meinen Mitarbeitern aufgenommen wurden, konnten wir kein Anzeichen dafür finden, dass noch eine zweite Flamme in der Funkenregion auftritt.

1895 begann ich<sup>1)</sup> eine photographische Analyse der Flamme, welche bei der Explosion einer Cyangas-Sauerstoff-Mischung entsteht, und fand hierbei, dass die Flamme sehr scharf auf Eastman's Films photographirt werden konnte ohne Zusatz irgendwelcher Metallsalze, und dass die dünnen Films ohne Schaden auf einem Rade sehr schnell kreiseln können.

Die Camera, sowie das herumgespannte Film, waren derart angeordnet, dass das Bild auf das Film geworfen wurde, während sich dasselbe vertical nach unten bewegte; die Explosionsröhre war horizontal befestigt; die Photographie zeigte darum eine schiefe Lichtlinie, welche als Richtung der Resultante der horizontalen Bewegung des Flammenbildes und der verticalen Bewegung des Films aufgefasst werden muss.

Stellt man die Explosionsröhre in solcher Entfernung von der Camera ein, dass die Länge des Bildes  $\frac{1}{20}$  der Röhrenlänge ausmacht, so entspricht die Flammengeschwindigkeit von 3000 m pro Secunde einer horizontalen Geschwindigkeit des Bildes von 100 m pro Secunde. Macht das Filmrad 25 Rotationen pro Secunde, so bewegt sich das Film mit einer verticalen Geschwindigkeit von 25 m pro Secunde, wenn die Peripherie des Rades 1 m beträgt.

Die Linie, welche das Bild auf der Platte beschrieb, bildete dann mit den Horizontalen einen Winkel, dessen Tangente einem Viertel gleich war (fast  $14^\circ$ ); wird das Rad mit einer zweifachen Geschwindigkeit bewegt (50 m pro Secunde), so entsteht ein Winkel von nahezu  $27^\circ$ ; für die meisten Experimente wurde eine Rotationsgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> Dixon, Phil. Trans. A. 200, 315.

gebraucht, welche zwischen den beiden angegebenen Grenzen lag, obwohl das Rad auch 80 oder 100 Rotationen pro Secunde machen konnte. Die genaue Rotationsgeschwindigkeit des Rades wurde durch eine Stimmgabel bestimmt und diese Bestimmung zeigte, dass die einzelnen Rotationen immer mit einer ziemlich gleichmässigen Geschwindigkeit vor sich gingen, sodass die Geschwindigkeit des Films als völlig gleichmässig angesehen werden kann, besonders für diese kleine Strecke, die für die Photographie in Betracht kommt.

Dünne schwarze Papierstreifen befanden sich an verschiedenen Stellen der Explosionsröhre. Diese Streifen erscheinen als schwarze verticale Banden auf der Photographie und erweisen sich als sehr nützlich bei der Messung der Winkel, welche von den Detonationswellen oder reflectirten Wellen gebildet werden.

Was beim Ansehen der Photographien zunächst in die Augen springt, ist 1. die Schärfe, mit welcher das Leuchten auftritt und 2. die Gleichmässigkeit der Detonationswelle. Es liegen keine Anzeichen für die stufenweise Erhitzung der Gase vor. Im Gegentheil scheint die Temperatur ganz spontan auf ihr Maximum anzusteigen. Diese Erscheinung stimmt völlig überein mit den von Berthelot und mir veröffentlichten Ansichten über die Natur der Detonationswelle, welche, wie wir annehmen, durch den Stoss der Moleküle selbst sich fortbewegt; die Moleküle aber bewegen sich mit einer Geschwindigkeit, die der ganzen chemisch entstandenen Wärme entspricht. Aber diese Schärfe des Aufleuchtens am Beginn des Processes scheint nicht ganz mit der Armstrong'schen Theorie vereinbar zu sein. Würde die Oxydation von Cyangas eine stufenweise sein, so dürfte man auf der Abbildung das Auftreten eines allmählich sich stärker entwickelnden Lichteffectes erwarten. Man bemerkt aber nichts von einer derartigen Erscheinung.

Das Staub, sowie Glaspartikel enthaltende Gas, welches durch die Detonationswelle entzündet wird, behält seine Leuchtkraft auch eine Zeit lang nach dem Durchgang der Welle. Wie vorauszusehen war, hinterlässt das zu Kohlensäure oxydirte Cyangas eine längere Lichtpur, als wenn es nur bis zum Kohlenoxyd verbrannt wird; die längsten Spuren hinterliessen aber die Mischungen, welche den Formeln  $C_2N_2 + 2O_2$  und  $CS_2 + 3O_2$  entsprachen. Viele der Photographien<sup>1)</sup> zeigen sehr deutlich die Bewegungen der Gase en masse, wie sie die Detonationswelle heraufsteigen, zur Ruhe kommen und dann zurückschwingen. Figur 1 (aufgenommen von einer sehr langen Röhre) zeigt die Bewegungen des Gases unbehindert durch irgendwelche reflectirte Wellen. Diese Bewegungen sind denen analog, die durch einen in der Luft hin und her schwingenden Körper erzeugt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. die Tafeln zwischen S. 2446 und 2447.

Die weiteren Photographien zeigen die Reflexion der Explosionswelle vom geschlossenen Ende der Röhre. Die Welle selbst, erzeugt in einem Gemische von Cyangas und 2 Volumen Sauerstoff, erstreckt sich von rechts nach links (an den Photographien unten). In Fig. 2 stösst die Welle an das Ende der Röhre (es wurde ein Metallstopfen verwendet) und eine reflectirte Welle wird zurückgeworfen. Die dunkle Marke befand sich 35 cm vom Stopfen entfernt. Fig. 3 zeigt die reflectirte Welle zwischen den Punkten, die 35 cm und 70 cm vom Röhreende entfernt sind.

#### Die Geschwindigkeit der Schallwelle in der Flamme von explodirten Gasen.

Die Geschwindigkeiten dieser reflectirten Wellen, welche leicht gemessen werden können, liefern einen Anhaltspunkt für die Temperaturbestimmung der Gase, durch welche sich die Wellen fortpflanzen — vorausgesetzt, dass sie sich wie Schallwellen bewegen. Nun ist die Geschwindigkeit der Reflexionswellen in Cyangas, welches mit seinem eigenen Volumen Sauerstoff zur Explosion gebracht wird, gleich 1230 m pro Secunde. Gesetzt, die specifische Wärme bleibt beim Ansteigen der Temperatur unverändert, so ist die Temperatur des Gases, in welchem die Reflexionswelle gemessen wird, gegeben durch die Formel:

$$T = \left\{ \left( \frac{v \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}}{333} \right)^2 - 1 \right\} 273 = 3330^\circ.$$

In dieser Formel bedeutet  $v$  die Schallgeschwindigkeit;  $d_1$ ,  $d_2$  die respectiven Dichten des Gases und der Luft unter denselben Bedingungen.

Aus der Geschwindigkeit einer reflectirten Welle in einem Gemisch von Cyangas und 2 Volumen Sauerstoff wurde eine Temperatur von 4200° berechnet.

Das Interesse, welches mit der Bestimmung der Temperaturen bei Gasexplosionen verbunden ist, veranlasste mich, die Messung der Geschwindigkeit einer richtigen Schallwelle zu versuchen, welche in Gasen durch die Detonationswelle erzeugt wird.

Bei meinen ersten Experimenten wurde eine gläserne Explosionsröhre benutzt, welche in einen Stahleinsatz passte. Der Stahleinsatz war mit einem weitdurchbohrten Hahn versehen und einem kleineren Nebenbahn; dieser Apparat wurde vermittelt einer Röhre mit einer Stahlbombe verbunden, in welcher sich eine kleine Ladung von Knallquecksilber befand und erhitzt werden konnte. Die Bombe, sowie die

Verbindungsrohre waren mit Luft, und die gläserne Explosionsrohre mit einer Mischung von Cyangas und mit 2 Volumen Sauerstoff, gefüllt.

Die Länge der Röhre war derart gewählt, dass die Schallwelle, welche in der Bombe durch die Detonation des Knallquecksilbers erzeugt wurde, sich durch die Luft und die Cyangasmischung so bewegen konnte, dass sie die in entgegengesetzter Richtung sich bewegend Detonationswelle noch traf, bevor letztere das Ende der Glasrohre erreichte. Die Detonationswelle wurde dann im Momente ihres Zusammentreffens mit der Schallwelle photographirt. (Fig. 4).

Das Experiment wurde alsdann dahin abgeändert, dass zwischen der Luft und dem explosiven Gemisch eine dünne Eisenmembran eingeschoben wurde. Der Stoss, welcher durch das knallsaure Salz erzeugt wurde, wurde durch die Luft der elastischen Membran übermiltelt; auf diese Weise entstand in der explosiven Mischung eine Welle von kleiner Verschiebung.

Diese Welle war von geringer Wirkung auf die Gasbewegungen in der Detonationswelle, aber ihr Durchgang durch das leuchtende Gas war klar zu sehen. Die Gase wurden angezündet in der vorher erwähnten Weise; die Längen der Röhren wurden derart gewählt, dass die erste Schallwelle die Detonationswelle ungefähr in einer Entfernung von 1 m (von der Membran gerechnet) treffen sollte. Einige dieser Schallwellen (erzeugt durch das Echo in der Bombe) sind auf der Figur 5 zu sehen; sie durchkreuzen die Flamme, welche durch die Explosion von Cyangas und dem gleichen Volumen Sauerstoff erzeugt wurde. Diese Schallwellen zeigen scheinbar einen Zuwachs der Geschwindigkeit, welcher durch die Bewegungen des zu durchschreitenden Gases verursacht wird.

Es ist nicht leicht, die Winkel dieser schwach markirten Schallwellen zu messen, aber drei Abbildungen ergaben als den mittleren Werth von verschiedenen unabhängigen Messungen, vorgenommen an jeder einzelnen Photographie, die Zahl 1250 m pro Secunde für die Geschwindigkeit der Schallwelle im stationären Gase. Diese Geschwindigkeit entspricht einer Temperatur von  $3460^{\circ}$  — eine Zahl, welche ziemlich genaue Uebereinstimmung mit der aus den Reflexionswellen berechneten zeigt, nämlich mit der Zahl  $3330^{\circ}$ . Diese Uebereinstimmung beweist, dass die Reflexionswellen sich wirklich mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche annähernd der Schallgeschwindigkeit gleich ist.

Der wichtigste Punkt, welcher im Zusammenhang mit diesen Messungen hervorgehoben zu werden verdient, ist die Thatsache, dass die gefundenen Temperaturen von derselben Ordnung sind, wie diejenigen, welche Bunsen, Berthelot und Le Chatelier fanden.

Aber aus den Photographien ist klar zu ersehen, dass diese Schallwellen sich im bereits verbrannten Gase bewegen, welches viel weniger leuchtend und folglich von niedrigerer Temperatur ist, als die Explosionswelle selbst. Die »effectiven« Drucke, welche von Bunsen und den französischen Chemikern gemessen wurden, sind nur die im verbrannten Gase sich eine Zeit lang haltenden Drucke: sie sind keineswegs die augenblicklichen Drucke der Explosionswelle.

### Ueber die Entstehung einer Explosionswelle.

Die Photographien, welche von der ganzen Flamme genommen wurden, zeigen, dass die Flamme langsam beginnt, sich sozusagen zunächst sammelt, und dann die Explosionswelle einsetzen lässt; Letztere verbreitet sich dann mit einer vollständig gleichmässigen Geschwindigkeit und Intensität. Die Explosionswelle setzt plötzlich ein, indem sie eine Welle zurückschleudert, die ich als »Retonationswelle« bezeichne, und indem sie am Ausgangspunkt einen dunklen, von abgekühltem Gas ausgefüllten Raum hinterlässt.

Wenn aber, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Gase mit Hülfe von Drähten erhitzt werden, die in der Röhre, einige Centimeter vom Ende entfernt, eingeschmolzen sind, so sendet die Flamme, welche sich zum nächstliegenden Ende bewegt, eine reflectirte Welle zurück, die sich durch das angezündete Gas schneller bewegt als die ursprüngliche Welle. Diese zweite zurückgestrahlte Welle kann die primäre Flamme einholen, und ihre Bewegung und Intensität modificiren (Fig. 6). Die Entflammungs-Geschwindigkeit, sowie die Schnelligkeit, mit welcher die Explosionswelle veranlasst wird, hängen wesentlich von der Lage des Entzündungspunktes ab, nämlich von der Möglichkeit, dass eines der Röhrenenden eine zurückschleudernde Wirkung auf die Welle ausübt.

Wird das Gas am Röhrenende selbst erhitzt, so bewegt sich die Flamme viel langsamer.

Das ist ein Punkt, welcher, wie ich glaube, von allen denen, die sich mit Gas-Maschinen befassen, im Auge behalten werden muss.

Wird nun ein in einer Röhre befindliches explosives Gemisch durch einen Funken erhitzt, so muss das plötzlich entzündete Gas sich ausdehnen und demnach eine Compressionswelle nach beiden Richtungen erzeugen. Diese Welle bewegt sich mit der Schallgeschwindigkeit im unverbrannten Gase und wird vom Ende der Röhre zurückgestrahlt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme, vom Entzündungspunkt ausgehend, gerechnet, ist in vielen Gasgemischen kleiner als die Schallgeschwindigkeit im unverbrannten Gase, aber die Geschwindigkeiten der Flammen nehmen in manchen Gasen viel

schneller zu als in anderen. Wenn die Röhre lang ist, so holt die Flamme die Schallwelle nach einer mehr oder weniger langen Zeit ein, je nach der Natur des Gemisches. Ist aber die Röhre kurz, so kann die Schallwelle das Ende der Röhre erreichen, von ihm als reflectirte Welle zurückgeworfen werden und die Flamme noch auf ihrem Hinwege treffen. Das scheint der Ursprung der Rückwelle zu sein, welche die primäre Flamme kreuzt und behindert.

Die Figur 7 a zeigt eine Skizze der Flammenbewegungen, wie sie in Fig. 7 wiedergegeben sind.

Die Flamme beginnt im Centrum, bewegt sich nach rechts und nach links und beschreibt so eine Curve. Würde eine Schallwelle zu derselben Zeit im unverbrannten Gase entstehen, so würde sie die beiden Enden der Röhre erreichen und, noch bevor sie die Flamme trifft, zurückgeworfen werden.

Construirt man die Figur auf Grund der annähernd bekannten Geschwindigkeiten des Films und der Flamme, so sieht man, dass die Flamme von der Schallwelle auf jeder Seite getroffen wird, und zwar an denjenigen Stellen, wo die Flammenbewegung verzögert und die »Rückwelle« sichtbar wird — natürlich in den Grenzen der experimentellen Fehler.

Die weiteren Photographien zeigen den grossen Einfluss, welchen die Schallwellen auf die Flamme ausüben. Ist die Röhre von solcher Länge, dass die Schallwelle von der Flamme eingeholt wird, bevor Erstere das Ende der Röhre erreicht, so hört die gegenseitige Interferenz auf. Der einfachste Fall ist der, wenn die Detonations- und Retonations-Welle zusammenfallen.

Die Retonationswelle erreicht ihre grösste Geschwindigkeit und Leuchtkraft, wenn sie am geschlossenen Ende der Röhre entwickelt wird, d. h. wenn das Gas in einer solchen Entfernung vom geschlossenen Ende erhitzt wird, dass die Explosion, allmählich an Intensität zunehmend, gerade den Detonationspunkt erreicht, wenn sie an dem Stopfen angelangt ist. Unter diesen Bedingungen scheint die reflectirte Welle über der Retonationswelle gelagert zu sein, und das Resultat stellt eine Welle vor, welche von einer wahren Detonationswelle nicht zu unterscheiden ist. Fig. 8 zeigt die Retonationswelle, entwickelt am geschlossenen Ende der Röhre in einer Mischung  $C_2N_2 + 2 O_2$ .

Fig. 9 zeigt dasselbe Gemisch, in einer kürzeren Röhre entzündet. Hier erreicht die Schallwelle das entferntere Ende der Röhre und wird an der vorwärts schreitenden Flamme zurückgeworfen; Letztere wird durch diesen Umstand behindert und modificirt. Die letzte Photographie (Fig. 10) zeigt dasselbe Gemisch, im Mittelpunkte einer kurzen Röhre entzündet. Reflectirte Wellen kehren hier von beiden Röhren-Enden zurück, und man kann in den Gasen ihre Bewegungen

nach vorwärts und rückwärts verfolgen. Diese Photographien zeigen auch, wie irrthümlich Oettingen seine Photographien interpretirte. Die wahre Explosion ist nicht unsichtbar, die Flamme kann in ihrem ganzen Verlauf photographirt werden.

Aber in den Anfangsstadien bewegt sich die Flamme langsam und ist von kleiner Intensität. Sie wird erst zu einer glänzenden, nachdem die Explosionswelle eingesetzt hat, oder wenn eine Retonation oder eine mächtige, reflectirte Welle die brennenden Gase durchschreitet.

Die Verbrennung geht im Anfangsstadium langsam von statten; von den vielen vorkommenden molekularen Collisionen sind nur wenige chemisch fruchtbar: in der Detonationswelle dagegen entwickelt sich die Verbrennung mit intensiver Schnelligkeit, die Mehrzahl der Collisionen ist chemisch fruchtbar.

Man kann die Explosionswelle auf eine im Anfangsstadium befindliche Flamme stossen lassen. Man kann die Welle dann durch bereits brennende Gase durchgehen sehen ohne irgendwelche merkbare Veränderung ihrer Geschwindigkeit oder Intensität. Es folgt also mit völliger Sicherheit aus dieser Thatsache, und ebenso aus dem Studium der reflectirten Wellen, dass die Verbrennung nicht vollständig sein kann, obwohl die Flamme die Gase gänzlich durchfahren hat, wenn solche intensiven Wellen die Gase noch durchkreuzen können.

Die Ausbreitung der Flamme ist nicht synchron mit der Erreichung der maximalen Temperatur oder mit der vollständigen Verbrennung.

Die Reflexion der Schallwellen in den brennenden Gasen veranlasst die Entstehung vieler, fast paralleler, »secundärer« Wellen. Ihre Quelle kann leicht auf der Photographie verfolgt werden. Es liegt keine Nothwendigkeit vor, Bunsen's »successive partielle Explosion« anzunehmen, um eine Erklärung für ihre Entstehung zu finden.

Meine Herren! Ich bin an den Schluss meines Vortrages angelangt; leider kann ich mich nicht der Thatsache verschliessen, dass meine Vorlesung an Klarheit und Vollständigkeit gar manches zu wünschen übrig lässt im Vergleich mit dem, was Sie vielleicht erwarteten. Der Gegenstand ist aber wirklich zu weit und kann nur durch eines Meisters Hand erschöpfend bearbeitet werden. Wir haben kaum den Saum des Schleiers zu lüften versucht, der das Mysterium noch umhüllt.