

Die eingehendere Untersuchung der hier beschriebenen pyrogenen Umwandlungsreaktion des Acenaphthens und ihrer einzelnen Produkte bleibt Gegenstand unserer weiteren Versuche. Wir hoffen insbesondere, manche hier nur oberflächlich berührte Fragen, wie z. B. die endgültige Ergründung der Konstitution einzelner Kohlenwasserstoffe, auf dem Wege ihres oxydativen Abbaus oder der Erforschung ihrer Bildungsbedingungen, bald besser, als dies bis jetzt möglich war, aufzuklären zu können.

II. Chem. Institut der Universität in Kraków.

252. H. v. Wartenberg und B. Sieg:

Über den Mechanismus einliger Verbrennungen.

[Technische Hochschule Danzig, Anorganisch-chemisches Institut.]

(Eingegangen am 25. September 1920.)

In bezug auf den Mechanismus chemischer Reaktionen tritt immer mehr die Ansicht in den Vordergrund, daß sich primär die Moleküle unter Bildung instabiler Additionsprodukte aneinandertagern und sich dann durch innere Umlagerung und Spaltung dieser Zwischenstoffe die weitere Reaktion vollzieht. Auch für die Oxydation der einfachsten Brenngase ist diese Ansicht seit langem vertreten, aber soweit uns bekannt, in keinem Falle wirklich erwiesen, indem die gefundenen Nebenprodukte, wie Hydroperoxyd und Ameisensäure, auch sehr wohl sekundären, für die eigentliche Verbrennung nicht in Frage kommenden Reaktionen ihren Ursprung verdanken können. Im Folgenden soll versucht werden, die Verbrennung von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Cyan und Methan auf Grund dieser Annahme voll aufzuklären.

I. Verbrennung des Kohlenoxyds.

§ 1. Trocknes CO reagiert bekanntlich mit O₂ erst bei sehr hohen Temperaturen hinlänglich rasch, bei Flammentemperaturen ist die Anwesenheit von H₂O unbedingt erforderlich. Es fragt sich nun, ob primär das H₂O mit dem O₂ unter Hydroperoxyd-Bildung oder mit dem CO unter Ameisensäure-Bildung reagiert, indem beide Stoffe sich an eisgekühlten Flammen leicht nachweisen lassen.

Die erste Annahme, die H₂O₂-Bildung, läßt sich durch den Versuch widerlegen, der beweist, daß die Explosionsgrenze von CO—O₂- und CO—N₂O-Gemischen bei demselben Feuchtigkeitsgehalt beginnt. Offenbar reagiert also das die Explosionsgrenze, d. h. die für Flam-

menausbreitung notwendige Reaktionsgeschwindigkeit, bedingende H_2 mit dem CO .

Versuche¹⁾: Die beiden stöchiometrischen Knallgase strömten aus einem Wasser-Gasometer durch ein 10 cm langes, in einem mit Alkohol gefüllten Dewar-Gefäß stehendes Schlangenrohr über ein 4 cm langes, mit Messingfeilicht (gegen das Zurückschlagen) gefülltes Glasrohr in ein 2×4 cm großes Glasrohr mit eingeschmolzenen Platindrähten, zwischen denen ein 1 cm langer Funke überschlagen konnte (kleines Inductorium mit 1 cm langer Vorfunkenstrecke). Der ganze Apparat wurde durch 12 stündiges Durchleiten von P_2O_5 -trockner Luft bei $300-400^\circ$ getrocknet. In das Dewar-Gefäß wurde festes CO_2 getan und nun die Temperatur allmählich steigen gelassen, wobei ab und zu probiert wurde, ob das langsam strömende Knallgas explodierte, d. h. der Wasserdampfdruck in der Kühlschlange eine genügende Größe erreichte. In der Tabelle sind die Temperaturen der Kühlschlange angegeben, bei denen gefunkt wurde. War die Badtemperatur auf die unterstrichene Zahl gekommen, so erfolgte Explosion.

a) $2CO + O_2$

1. — 32, — 29, — 26, — 24, — 22
2. — 33, — 28, — 26, — 23

b) $CO + N_2O$

3. — 35, — 33, — 31, — 28
4. — 36, — 32, — 27, — 24, — 22
5. — 37, — 30, — 24, — 18.

Die Versuche verlangen gleiche Funkenerregung. Am Funken findet unter allen Umständen Vereinigung statt, da die hohe Temperatur genügend große Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt. Ob die Explosion weiterschreitet, hängt wesentlich von der bei dieser partiellen Vereinigung produzierten Wärmemenge ab. Ein großes hocheerhitztes Gasvolumen produziert genügend Wärme, um auch sehr trocknes Knallgas zu entflammen. Um dies zu zeigen, wurde ein gleicher aus Verbrennungsglas ohne Funkendrähne gefertigter Apparat benutzt, dessen Explosionsteil an einer Stelle mit einer 2 cm langen Gebläseflamme auf helle Rotglut gebracht wurde. Jetzt explodierten beide Gasgemische auch bei Vortrocknung bei -80° , wobei man deutlich sah, wie sich über der erhitzten Glaspartie eine Flamme ausbildete, die langsam in das Gas hineinwanderte und bald erlosch.

Es ist also bei beiden Gasgemischen derselbe Wasserdampfdruck (ca. -23°) zur Explosion nötig (ca. 0.5 mm bei den vorliegenden Versuchsbedingungen). Die Kleinheit dieses Druckes ist zunächst frappierend. Man hat aber bei Zimmertemperatur 10^9 Molekül-Zusammenstöße in der Sek. bei 1 Atm., während der Explosionsdauer (ca. 10^{-3} Sek.) und dem Wasserdampf-Partialdruck (10^{-4} Atm.) immer noch 100 Zusammenstöße der H_2O - und CO -Moleküle.

Zum gleichen Schluß, daß das H_2O nicht mit O_2 , sondern CO reagiert, führt übrigens die bekannte Erscheinung, daß beim Cyan die Explosion unabhängig vom Trockengrad ist, während bei primärer Reaktion des H_2O mit O_2 auch hier Abhängigkeit zu erwarten wäre.

¹⁾ Diese Versuche wurden 1919 von Hrn. Dr. Schweig angestellt.

§ 2. Es bleibt also nur die zweite Annahme übrig, daß H_2O primär mit CO unter H.COOH -Bildung reagiert und die Verbrennung nach dem Schema von Dixon¹⁾ verläuft:

1. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H.COOH}$.
2. $\text{H.COOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.
3. $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$.
4. $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Die Bildung von Ameisensäure ist von Wieland²⁾ durch Brennenlassen einer CO -Flamme auf Eis festgestellt, ebenso ist die Bildung von H_2O_2 bekannt (über die Stufen 3 und 4 vergl. den folgenden Abschnitt). Es bleibt also zur Vollendung des Schemas nur noch der Nachweis von H_2 in einer CO -Flamme. Durch Haber und seine Mitarbeiter ist in zahlreichen Flammen dies Wassergas-Gleichgewicht studiert, unseres Wissens aber noch nicht, auch in qualitativer Form, in gewöhnlichen CO -Flammen.

Versuche: CO strömte mit einer Geschwindigkeit von etwa 0.5 l/Min. bei 10^0 in einen Bunsen-Brenner, dem die Mischluft durch ein besonderes Rohr zuströmte, dann durch ein 1.5 m langes Mischrohr und brannte schließlich aus einem 8 mm weiten Quarzrohr. Die beiden Gasströme konnten durch CaCl_2 getrocknet werden. In die Flamme konnte ein 3 mm weites, am Ende geschlossenes Pt -Röhrchen eingeführt werden, das an einem mit einer Hg -Pumpe evakuierten offenen Hg -Manometer befestigt war. Volumen des Vakuums ca. 4 ccm. War nun H_2 in der Flamme, so diffundierte diese durch das Pt und brachte eine Senkung des Manometer-Quecksilbers hervor. In der Tabelle sind diese Senkungen in mm Hg angeführt, wenn die beige-schriebenen CO -Mengen verbrannten:

1. Bei 10^0 mit Wasser gesättigte Luft und CO :

4.7 l CO	2.0 mm
4.7 » »	2.0 »
4.7 » »	3.0 »

2. CO feucht, Luft mit CaCl_2 getrocknet:

4.7 l CO	1.1 mm
-------------------	--------

3. CO und Luft mit CaCl_2 getrocknet:

4.7 l CO	0.0 mm
4.7 » »	0.0 »
7.2 » »	0.0 »

Bei den (bis auf die Außenluft) trocknen Flammen nahm der Innenkegel eine langgestreckte Form an:

¹⁾ Dixon, Soc. 49, 94 [1886].

²⁾ Wieland, B. 45, 679 und 2606 [1912].

Aus je 1 l Brenngas, das mit Wasserdampf von rund 10^{-3} Atm. gesättigt war, ließen sich also $2-3 \cdot 10^{-4}$ Atm. H_2 herausziehen, wobei noch die H_2O -Diffusion aus der Außenluft vernachlässigt ist. In trocknen Flammen ließ sich überhaupt kein H_2 im Zwischengas nachweisen mit der rohen Apparatur. Hiermit dürfte auch Gleichung 2 des Schemas und damit das ganze Dixonsche Schema bewiesen sein.

II. Verbrennung von Wasserstoff.

§ 3. Bei der H_2 -Verbrennung ist als Additionsprodukt nur H_2O_2 möglich, dessen Bildung in der H_2 -Flamme längst durch Traube bekannt ist. Es ist aber noch keineswegs damit erwiesen, ob das H_2O_2 als notwendiges Zwischenglied oder nur als Endglied einer Nebenreaktion $H_2O + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_2$ auftritt. Zur Entscheidung wurden 2 Wege eingeschlagen: Auf der bekannten Tatsache¹⁾ fußend, daß oft ganz unbedeutende, keinesfalls durch ihre Wärmekapazität unter Temperaturherabdrückung wirkende Gasbeimischungen wie H_2S , Äther usw. die Explosion von stöchiometrischem Knallgas verhinderten, wurde untersucht, ob nicht besonders reduzierende, die H_2O_2 Bildung hindernde Gase diese Eigenschaft hätten. Der zweite Weg war, auf mehr quantitativem Wege zu entscheiden, von welcher Größenordnung die bei langsamer Verbrennung von H_2 auftretenden H_2O_2 -Mengen wären und wie sie mit den theoretisch möglichen Gleichgewichten stimmten.

§ 4. Der erste Weg, die Beimischung von explosionshindernden Gasen, führte zu keinem Resultat, ergab aber eine immerhin interessante Zusammenstellung besonders wirksamer Beimischungen.

Versuche: Elektrolytisches Knallgas wurde in ein 30 cm-Meßrohr mit 5 mm langer Funkenstrecke (durch Leydener Flasche verstärkt) geleitet und gemessene Gasvolumen durch einen Hahn zugeleitet. Für Versuche mit bei Zimmertemperatur flüssigen Stoffen wurde das Knallgas durch mit der Flüssigkeit gefüllte, auf bekannte Temperaturen erwärmte Waschfläschchen geleitet und das Meßrohr durch einen Wassermantel erwärmt. Der Dampfdruck der Flüssigkeiten wurde, wenn nicht bekannt, aus der Verdampfungswärme und dem Siedepunkt berechnet, oder wenn auch die Verdampfungswärme nicht bekannt war, wurde diese nach der Troutonschen Regel berechnet. Die so berechneten Dampfdrucke sind mit Kreuzchen versehen in der Tabelle. In dieser sind die Stoffe geordnet nach steigender Empfindlichkeit und mit den Partialdrucken in Prozenten des Gesamtdruckes eingetragen, bei denen bei den Versuchsbedingungen gerade keine Explosion mehr erfolgte.

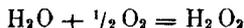
¹⁾ Vergl. z. B. Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. [1892], I, 412.

Tabelle 1.

Substanz	Partialdruck %	Substanz	Partialdruck %
Formaldehyd	68	*Äthylmercaptan	30.5
CS ₂	84.2	Methyläther	29.6
HCl	65.5	*Äthylamin	27.7
NH ₃	63.4	*Propyläther	25.4
SO ₂	58.3	Aceton	21.3
*HCN	59.3	Hexan	19.7
Methylalkohol	52.0	Essigester	17.3
H ₂ S	50.0	Toluol	13.1
*Acetaldehyd	35.5	*Triäthylamin	14.2
Äthyläther	33.4	Benzol	13.6
Äthylchlorid	31.9		

Aus der Tabelle folgt, daß stark reduzierende Stoffe, wie Formaldehyd gegenüber so indifferenten wie Benzol unwirksam sind, so daß kein Schluß auf eine intermediäre Wasserstoffsperoxyd-Bildung gemacht werden kann. Eine einfache Beziehung zwischen Konstitution und Wirksamkeit ist nicht aufzustellen, da die Reaktion in der Gegend des Funkens, auf deren Ausbreitung oder Nichtausbreitung im Gas es ankommt, bei der unzureichenden Menge Sauerstoff nicht definiert ist, so daß keine Rechnungen gemacht werden können. CS₂ z. B. kann zu CO, CO₂, S₂, SO₂ verbrennen und auch C abscheiden, womit die verschiedensten Wärme- und Sauerstoffkonsumptionen verbunden sind, und ähnliches kann bei den anderen Stoffen erfolgen.

§ 5 Die roh-quantitative Untersuchung der H₂O₂-Vereinigung im kalt-warmen Rohr führt dagegen zu einem völlig eindeutigen Resultat. Es wurde ein inexplodibles Gemisch von 9 Tln. O₂ und 1 Tl. H₂ durch ein an einer Stelle erhitztes Quarzröhrchen geleitet und die durch Wasserkühlung abgeschreckten Reaktionsprodukte untersucht. Es konnte dadurch festgestellt werden, ob das H₂O₂ entstand gemäß:



oder

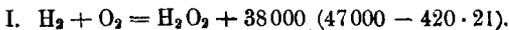


Versuche: Bomben-Sauerstoff strömte mit einer mit einem Drosselmannometer-Geschwindigkeitsmesser gemessenen Geschwindigkeit durch eine metallene Waschflasche, worin er sich bei Erwärmen auf 46° mit $\frac{1}{10}$ Atm. H₂O-Dampf belud, oder es wurde ihm bei kaltgehaltener Waschflasche eine gleichfalls mit einem Geschwindigkeitsmesser gemessene Menge H₂ beigemischt. Das Gas strömte dann durch ein unmittelbar an der Waschflasche sitzendes, 5 mm weites, zu einer 1 mm weiten Capillare ausgezogenes Quarzrohr. Bis zur Verjüngungsstelle konnte ein Pt-Thermo-element hineingesteckt werden. Die Verjüngungsstelle wurde mit einer Bunsen-Flamme oder einer Ge-

bläseflamme erhitzt. Unmittelbar hinter dieser Stelle war ein 3 cm breiter Flichpapierstreifen über die Capillare gehängt, über den destilliertes Wasser zur Kühlung floß. Die etwa 10 cm lange Capillare ragte dicht in ein gewogenes, in einer Kältemischung steckendes, waschflaschen-artiges Gefäß, woselbst H_2O und H_2O_2 ausfroren und nach dem Wägen des H_2O mit frisch gestellter $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 -Lösung das H_2O_2 titriert wurde. Die Abgase enthielten, was sehr wichtig ist, Ozon (mit Geruch und Tetrabasenpapier identifiziert), zu dessen Bestimmung sie durch ein Jodkaliumrohr strömten, dessen Inhalt mit frischer $\frac{1}{100}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert wurde. Da das Thermo-element natürlich katalytisch wirkte, wurden auch Versuche (Nr. 15—21) ohne solches mit gleicher Außenerhitzung gemacht, und zwar mit einem neuen Quarzrohr, da in dem alten sich in der Capillare ein leichter Pt-Spiegel abgesetzt hatte. Die dabei erzielten Temperaturen sind also nur angenähert gleich den Versuchen mit Thermo-element, aber doch sehr angenähert, da das Quarzrohr ähnlich stark glühte. Die Tabelle auf S. 2198 dürfte bis auf die beiden letzten Spalten ohne weiteres verständlich sein.

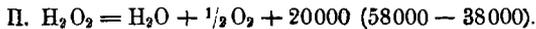
Die Versuche mit $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ergaben keine Spur H_2O_2 und eine allerdings sehr schwache O_3 -Bildung.

§ 6. Nach der Grundannahme soll aus $\text{H}_2 + \text{O}_2$ zunächst H_2O_2 entstehen, das dann wieder in H_2O und $\frac{1}{2}\text{O}_2$ zerfällt. Diesen Reaktionen entsprechen Gleichgewichte, die sich nach dem Nernstschen Wärmethorem leicht berechnen lassen. Da alles auf den gasförmigen Zustand bezogen werden muß, kommt die unbekannte Verdampfungswärme des H_2O_2 hinein, die sich aber sehr angenähert nach der Troutonschen Regel berechnen läßt, wenn man den Siedepunkt des H_2O_2 zu 420° abs. schätzt nach den bei niederen Temperaturen bekannten Dampfdrucken. Die Partialdrucke von O_2 sollen durchweg zu 0.9 Atm., die von H_2 resp. H_2O zu 0.1 Atm. angenommen werden, den Versuchen entsprechend.



$$\log p_{\text{H}_2\text{O}_2} - \log p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2} = \log p_{\text{H}_2\text{O}_2} + 1.06 = 8300/T - 1.75 \log T - 1.4.$$

T abs.	900	1100	1300
Atm. $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$	41	0.6	0.03



$$\log p_{\text{H}_2\text{O}_2} - (\log p_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2}) = \log p_{\text{H}_2\text{O}_2} + 1.02 =$$

$$- 4380/T - 0.87 \log T - 2.$$

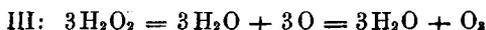
T abs.	900	1100	1300
Atm. $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$	4.10 ⁻¹¹	2.10 ⁻¹⁰	8.10 ⁻¹⁰

Nach I entstehen also beträchtliche, mit steigender Temperatur aber rasch abnehmende Hydroperoxydmengen. Bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit zerfällt dieses Hydroperoxyd sofort zu außerordentlich viel kleineren Werten, die mit steigender Temperatur zunehmen. Wenn die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff also

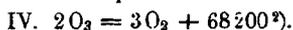
Tabelle 2.

Nr.	t °C	Gasgeschwin-		H ₂	O ₂	Ausgefor. H ₂ O	Umsatz des H ₂	Herauskom- Gas	O ₂ , 760 mm	Na ₂ S ₂ O ₃ 1/100-n.	O ₃	O ₃	Partialdruck Atm. 10-7	KMnO ₄ 1/100-n.	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ Partialdruck Atm. 10-7	H ₂ O ₂ aus O ₃ + Spalte 13	H ₂ O ₂ aus Spalte 15	
		ccm/min	ccm																ccm
1	2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1	600	660	16 658	1666	»	1.35	71.8	16 529	»	0.25	1.69	0.92	6.13	0.103	6.13	0.187	1.13	1.13	
2	»	»	»	»	»	1.45	79.2	16 353	»	0.50	3.42	1.10	7.52	0.123	7.52	0.291	1.78	1.78	
3	»	»	»	»	»	1.38	74.0	16 475	»	0.65	4.43	0.75	5.10	0.084	5.10	0.303	1.84	1.84	
4	875	»	»	»	»	1.74	100	15 325	»	2.65	19.2	0.80	5.87	0.090	5.87	0.972	6.34	6.34	
5	»	»	»	»	»	1.75	»	»	»	1.90	13.2	0.50	3.52	0.054	3.52	1.020	6.66	6.66	
6	»	»	»	»	»	1.76	»	»	»	2.75	20.1	»	3.65	0.056	3.65	0.980	6.40	6.40	
7	1000	»	»	»	»	»	»	»	»	3.23	»	»	»	»	»	»	»	»	
8	»	»	»	»	»	1.75	100	15 325	»	2.90	21.2	0.40	2.94	0.045	2.94	1.020	6.66	6.66	
9	»	»	»	»	»	1.76	»	»	»	2.51	16.7	»	»	»	»	0.885	5.78	5.78	
10	»	»	»	»	»	1.74	»	»	»	2.40	17.5	0.45	3.26	0.050	3.26	0.857	5.59	5.59	
11	800	1430	36 090	3609	»	3.57	93.8	34 620	»	1.83	5.95	13.05	42.5	1.470	42.5	2.085	6.02	6.02	
12	»	»	»	»	»	3.60	94.9	34 564	»	1.72	5.59	13.80	44.8	1.550	44.8	2.129	6.16	6.16	
13	1000	»	»	»	»	3.68	97.6	34 415	»	5.12	16.7	2.12	6.89	0.237	6.89	1.962	5.70	5.70	
14	»	»	»	»	»	3.69	98.0	34 396	»	5.34	17.4	1.95	6.31	0.217	6.31	2.011	5.83	5.83	
15	875	660	16 490	1649	»	1.76	97.4	15 729	»	0.65	4.64	14.40	103.7	1.613	103.7	1.832	11.65	11.65	
16	»	»	»	»	»	1.76	»	»	»	0.80	5.74	13.94	100.4	1.562	100.4	»	»	»	
17	1000	»	»	»	»	1.78	98.9	15 692	»	2.05	14.65	6.92	49.4	0.775	49.4	1.465	9.34	9.34	
18	»	»	»	»	»	1.79	99.7	15 674	»	2.30	16.46	7.32	52.5	0.823	52.5	1.597	10.29	10.29	
19	800	1430	35 730	3573	»	2.51	53.3	36 445	»	0.82	2.52	24.83	76.3	2.782	76.3	3.058	8.39	8.39	
20	»	»	»	»	»	2.54	52.3	36 501	»	1.25	3.97	24.34	73.0	2.665	73.0	3.10	8.49	8.49	
21	1000	»	»	»	»	3.25	77.0	35 175	»	2.45	7.82	18.75	60.4	2.101	60.4	2.93	8.31	8.31	

nach diesem Schema verläuft, wird man einen großen Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit erwarten dürfen, indem der Konzentrationsabfall von I nach II so gewaltig ist, daß sich bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit eventuell noch Mengen von I retten können. Dies trifft zu, indem bei den Versuchen Nr. 11—14 gegenüber 1—10 bei Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit sich 5-mal soviel Hydroperoxyd bildet oder vielmehr rettet. Weiter wird man erwarten dürfen, daß entsprechend I die Hydroperoxydmenge mit steigender Temperatur abnimmt. Auch dies trifft zu und ist entscheidend für die Richtigkeit der Grundannahme der Zwischenbildung von Hydroperoxyd; denn sekundär als Nebenprodukt entstehendes Hydroperoxyd (aus H_2O und O_2) müßte mit steigender Temperatur zunehmen. In der Tat geschieht dies auch bei den Versuchen von Fischer und Marx¹⁾ beim Anblasen von Nernst-Stiften mit feuchtem Sauerstoff bei 1500—2000°. Ferner sind die bei den Versuchen gefundenen H_2O_2 -Mengen rund millionenmal größer als die nach II möglichen H_2O_2 -Mengen, wenn natürlich auch viel kleiner, als die nach I berechneten. In der Tat ergaben ja auch die Versuche für die Reaktion II keine nachweisbaren H_2O_2 -Mengen. In Wirklichkeit sind aber die H_2O_2 -Mengen ursprünglich noch viel größer gewesen, was sich aus dem Auftreten des Ozons ergibt, das sich ungezwungen aus der Gleichung:



erklärt, da ja beim Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds O-Atome sich primär bilden müssen. Die O_3 -Ausbeute ist viel weniger von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit abhängig, als die von H_2O_2 . Dies spricht dafür, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des H_2O_2 viel größer ist, als die des O_2 . Allerdings könnte man einwerfen, daß ja O_3 auch lediglich durch Erhitzen des überschüssigen O_2 entstehen könnte. Nach der Nernstschen Näherungsgleichung sind zu erwarten bei $p_{O_2} = 1 \text{ Atm.}$



$$2 \log p_{O_3} - 3 \log p_{O_2} = 2 \log p_{O_2} - 0 = \frac{-14900}{T} - 1.75 \log T - 3.$$

$T_{\text{abs.}}$	900	1100	1300
p_{O_2}	$5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ Atm.}$

Die beobachteten Mengen sind also rund millionenmal größer und zudem würde die Abkühlungsgeschwindigkeit bei den Versuchen kaum ausreichen, um auf diesem Wege gebildetes Ozon zu erhalten, da nach Fischer und Mitarbeitern beim Vorbeiblasen von O_2 an Nernst-Stiften Gasgeschwindigkeiten von über 7 m/Sek erforderlich

¹⁾ B. 40, 448 [1907].

²⁾ Jahn, Z. a. Ch. 60, 357 [1908].

sind. Ferner stehen die hier gefundenen O_3 -Mengen in einem Verhältnis zu den H_2O_2 -Mengen, daß sie sich gut aus dessen Zerfall erklären lassen. Berechnet man nämlich, wieviel H_2O_2 vorübergehend dagewesen sein müßte, um die gefundenen Mengen O_3 durch Zerfall nach III zu erklären, so findet man, daß etwa 2—20-mal soviel H_2O_2 dagewesen sein müßte als gerettet ist. Da nun aus dem starken Anwachsen der H_2O_2 -Menge mit der Strömungsgeschwindigkeit, d. h. Abkühlungsgeschwindigkeit, folgt, daß die intermediär vorhanden gewesenen H_2O_2 -Mengen viele zehnmal größer gewesen sein müssen, als beobachtet ist, so ist die Entstehung des O_3 nach III durchaus wahrscheinlich. Man kann sogar die gefundenen O_3 -Mengen zugrunde legen, um umgekehrt daraus zu berechnen, wieviel H_2O_2 noch außer dem direkt beobachteten bei der hohen Temperatur mindestens vorhanden gewesen sein muß und findet dann so die Zahlen in Spalte 15—16 der Tabelle, die natürlich noch immer außerordentlich viel kleiner sind als die nach I erwarteten, da ja auch das O_3 , absolut genommen, noch rapide zerfällt.

Diese berechneten H_2O_2 -Mengen sind ziemlich unabhängig von der Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Hieraus ist jedoch nichts zu folgern; denn in den Zahlen stecken die entgegengesetzten Einflüsse der mit steigender Temperatur abnehmenden H_2O_2 -Menge und mit ebenfalls steigender Temperatur zunehmenden Zerfallsgeschwindigkeit sowohl des H_2O_2 , als der des O_3 , was die Verhältnisse allzusehr kompliziert. Die Zahlen sollen auch nur das beim Versuch erreichte Minimum an H_2O_2 angeben gegenüber der Berechnung. Auf diesem Wege läßt sich auch die kleine O_3 -Bildung beim Durchleiten von Wasserdampf und Sauerstoff ungezwungen erklären. Es wird sich nach II eine kleine H_2O_2 -Menge bilden, die aber beim Abkühlen zerfällt und dabei O_3 entwickelt. Bei sämtlichen Verbrennungen in wasserstoff-haltigen Flammen läßt sich erfahrungsgemäß O_3 beobachten, auch wenn die Flammentemperaturen nicht gerade hoch sind, wenn man für rasche Abkühlung der Flammengase sorgt. Dieses Auftreten von O_3 paßt wegen der niedrigen Temperaturen gar nicht zu dem thermischen O_2 - O_3 -Gleichgewicht, weshalb man bereits oft entweder die Berechnung oder die Versuche bezweifelte. Es scheint sich aber eben um gar kein O_2 - O_3 -Gleichgewicht zu handeln, sondern um die Zerfallsreste von H_2O_2 , das sich in jeder wasserstoff-haltigen Flamme bilden muß.

Die Versuche ohne Platin-Thermo-element ergaben wesentlich höhere H_2O_2 -Mengen (rund 10 mal mehr trotz kleineren Umsatzes), so daß die Wirksamkeit des Platins sich wesentlich auf die Zerstörung des H_2O_2 erstrecken dürfte. Auch der Quarz wird katalysiert

haben, da er leise erglühte beim Zulassen von H_2 zum O_2 -Strom. Trotz der größeren H_2O_2 -Konzentration bleiben jedoch die Folgerungen dieselben wie bei den ersten Versuchen: Größere Strömungsgeschwindigkeit vermehrt die H_2O_2 -Mengen (Versuch 21 gegen 17, 18) allerdings bei weitem nicht so stark wie bei Gegenwart des das H_2O_2 zerstörenden Platins. Bei steigender Temperatur nimmt die H_2O_2 -Menge ab (Versuche 15, 16 gegen 17, 18 und 19, 20 gegen 21). Bemerkenswert ist, daß die O_2 -Mengen durchweg kleiner sind als bei den ersten Versuchen, eben weil weniger H_2O_2 zerfällt. Die gesamten H_2O_2 -Mengen, Spalte 16, sind infolgedessen auch von derselben Größenordnung, wie bei den ersten Versuchen und erweisen damit die Berechtigung der Rückwärtsberechnung von H_2O_2 aus O_2 .

Aus alledem geht unzweifelhaft hervor, daß die Vereinigung von H_2 und O_2 bei Temperaturen von 600—1000° so verläuft, daß sich erst H_2O_2 in erheblichen Konzentrationen bildet, welches aber sehr rasch in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Die Sauerstoffatome treten dann zu einem wesentlichen Teile zu O_2 zusammen, das langsamer als das H_2O_2 zerfällt und in bedeutenderen Konzentrationen erhalten bleiben kann, als das H_2O_2 .

III. Verbrennung von Cyan.

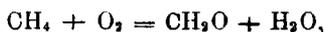
§ 7. Die im vorigen Paragraphen aufgestellte Behauptung, daß $Ozoz$ in Flammen nicht als thermisches Umwandlungsprodukt von O_2 aufzufassen ist, sondern seine Entstehung wesentlich nur dem Zerfall von intermediär gebildetem H_2O_2 zu verdanken hat, konnte nur an völlig H_2 - und H_2O -freien Flammen geprüft werden, deren einziger Repräsentant die Cyan-Flamme ist. In einer Cyan-Bunsen-Flamme entsteht am Innenkegel $CO + N_2$, wovon das CO am Außenkegel zu CO_2 verbrennt, wenn die Gase feucht sind, während bei trockenem Gasen kein Außenkegel entsteht¹⁾. Außerdem ließ das Studium der langsamen Verbrennung in derselben Vorrichtung, wie beim H_2 -Knallgas das Auftreten eines $(CN)_2$ - O_2 -Additionsproduktes erhoffen. Die Versuche ergaben nun aber, daß bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Cyans von 340—1020 ccm/min ohne Thermo-element bei einem Gemisch 1:16 mit O_2 (ein Gemisch 1:14 ist explosibel, 1:15 schon nicht mehr) so gut wie keine Verbrennung auch beim Erhitzen des Quarzrohres mit der Gebläseflamme (t ca. 1000°) stattfand. Bei Gegenwart des Platin-Thermo-elements entstand CO_2 und viel N_2O_4 . Wenn die Vorlage mit Eis-Kochsalz abgekühlt wurde, setzten sich einige mg einer weißen Substanz ab, die von Wasser und Alkohol,

¹⁾ Vergl. K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorg. Chem., I. Aufl., S. 322.

nicht von Äther gelöst wurde und mit KJ-Stärke-Lösung sofort Blaufärbung gab. Es scheint sich also in der Tat auch beim Cyan zunächst eine Sauerstoff-Additionsverbindung mit Superoxyd-Charakter zu bilden. Das Auftreten des N_2O_4 machte natürlich den Nachweis unmöglich, daß sich kein O_3 in diesem Falle bildete.

IV. Verbrennung von Methan.

§ 8. Hier ist durch Bone und Wheeler¹⁾ bereits die langsame Verbrennung mit Abkühlung der Produkte bei 450—500° studiert mit dem Ergebnis, daß sich Formaldehyd in Mengen von 13—22 % bildet nach:



der dann weiter gleichzeitig zu Kohlenoxyd und Kohlensäure oxydiert wird. Wenn also auch nicht das erste Anlagerungsprodukt erhalten ist, so zeigt doch diese Reaktion bereits, daß ein solches dagewesen sein muß, da das Sauerstoff-Molekül bei dieser vorgeschrittenen Stufe bereits gespalten ist und seine Atome auf zwei verschiedene Moleküle verteilt sind.

Zusammenfassung.

Für die Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen ließ sich zeigen, daß primär ein Anlagerungsprozeß stattfindet. Bei Kohlenoxyd lagert sich Wasser an Kohlenoxyd und nicht an O_2 (es ist dieselbe Menge Wasser erforderlich, um $CO-O_2$ - und $CO-N_2O$ -Gemische explosibel zu machen) (§ 1). Bei der Anlagerung entsteht nach Wieland Ameisensäure, die weiter in Wasserstoff und Kohlenstoff zerfällt. Hier konnte der zur Vervollständigung des Schemas notwendige Nachweis des Auftretens von Wasserstoff in feuchten Kohlenoxyd-Flammen erbracht werden (§ 2). Wasserstoff verbrennt über das Hydroperoxyd. Der Nachweis konnte nicht durch Verhinderung der Explosion durch reduzierende Gase erbracht werden (§ 4), wohl aber durch das einigermaßen quantitative Studium der langsamen Verbrennung im kaltwarmen Rohr, wobei 10⁶-mal mehr Hydroperoxyd entsteht, als bei der Wasseroxydation nach dem Nernstschen Wärmetheorem zu erwarten wäre, und zwar mit steigender Temperatur in abnehmendem Maße. Das zerfallende Hydroperoxyd erzeugt beträchtliche Mengen Ozon. Das bei wasserstoffhaltigen Flammen auftretende Ozon verdankt nur diesem Hydroperoxyd-Zerfall seinen Ursprung, nicht einem thermischen O_3-O_2 -Gleichgewicht (§ 5, 6). Bei Cyan ließ sich wenigstens andeutungsweise das Auftreten eines superoxyd-artigen Stoffes feststellen (§ 7). Bei Methan konnten Versuche von Bone und Wheeler im Sinne der Anlagerungstheorie gedeutet werden (§ 8).

¹⁾ Soc. 81, 535 und Proc. Chem. Soc. 19, 191.