

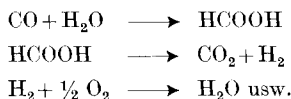
312. Über Flammen¹⁾.II. Brennt Kohlenoxyd in trockener Luft?²⁾

von Klaus Clusius und Max Huber.

(20. X. 49.)

Aufgabenstellung.

1. Auf *Dixon* geht die auffällige und seither viel untersuchte Beobachtung zurück, dass eine Kohlenoxydflamme in scharf getrockneter Luft nicht weiterbrennt, sondern erlischt³⁾. Ebenso wie Wasserdampf, begünstigt eine Reihe anderer, Wasserstoff enthaltender Verbindungen wie H_2S , C_2H_4 , NH_3 , HCl , HCOOH die Verbrennung und Explosion von Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen, während wasserstofffreie Gase, wie SO_2 , CS_2 , CO_2 , N_2O , C_2N_2 , CCl_4 wirkungslos bleiben. Dieser Umstand hat lange Zeit die Auffassung genährt, dass die Verbrennung des Kohlenoxyds nur bei Anwesenheit von Wasserstoff, bzw. Wasserdampf glatt verläuft. Ihren schärfsten Ausdruck fand sie in der Dehydrierungstheorie von *H. Wieland*, der bereits 1912 einen Kettenmechanismus für die Verbrennung, den ersten dieser Art, vorsah⁴⁾:



Gestützt wurde die Reaktionsfolge durch den Nachweis freier Ameisensäure in abgeschreckten Kohlenoxyd-Sauerstoff-Flammen⁵⁾. Doch machen die thermochemischen Eigenschaften und Gleichgewichte der Ameisensäure ihre Beteiligung an der Kinetik der Verbrennung äusserst unwahrscheinlich.

Dazu kommt, dass es Verbrennungsmechanismen für Kohlenoxyd gibt, die sicher ohne Zusatz von Wasser ablaufen. Abgesehen von der heterogenen Katalyse durch Platin und der homogenen durch Stickoxyde, kann man trockene CO-O_2 -Mischungen, wenn auch unvollkommen, verpuffen. Die älteren, rein chemischen Überlegungen sind daher immer mehr durch physikalische Beobachtungen ergänzt und berichtigt worden. Die hauptsächliche Schwierigkeit bei der Abwesenheit von Wasserdampf liegt in der genügend schnellen

¹⁾ Über Flammen I. siehe *K. Clusius* und *E. Schumacher*, *Helv.* **32**, 671 (1949).

²⁾ Vorgetragen auf der Winterversammlung in Bern, 27. Februar 1949; *Chim.* **3**, 149 (1949).

³⁾ *H. B. Dixon*, *Soc.* **49**, 94, 384 (1886); *B.* **38**, 2419 (1905).

⁴⁾ *H. Wieland*, *B.* **45**, 679, 2606 (1912).

⁵⁾ *H. v. Wartenberg*, *B.* **53**, 2192 (1920).

Abfuhr der Schwingungsenergie des gebildeten Kohlendioxyds, das daher wieder thermisch dissoziiert¹⁾). Jedenfalls ist heute soviel klar, dass es neben der „feuchten“ noch eine „trockene“ Kohlenoxydverbrennung gibt, also mindestens zwei Mechanismen, die voneinander ganz verschieden sind.

2. Es ist nun eigentlich unverständlich, dass man bei der Fülle von Arbeit, die man auf die CO-Verbrennung verwendete, die Reaktionskinetik der anderen nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff aufgebauten Verbindung, des Kohlensuboxyds C_3O_2 , ganz vernachlässigt hat. Tatsächlich scheint ausser der Feststellung des Entdeckers *Diels*, nach der Kohlensuboxyd mit „russender, blaugesäumter Flamme“ brennt, das Verhalten dieses merkwürdigen Körpers bei der Oxydation nicht näher untersucht zu sein. Vielleicht liess man sich von der Überlegung abhalten, dass feuchtes Kohlensuboxyd instabil ist und zu Malonsäure abreagiert. Doch erfolgt die Addition nur langsam, und feuchte Kohlensuboxyd-Luftgemische können flammenkinetisch bequem untersucht werden.

Wir haben uns gefragt, ob Kohlensuboxyd in trockener Luft brennt oder so wie Kohlenoxyd erlischt? Dazu wurde die Flamme in ruhender und strömender Luft untersucht und schliesslich noch das Explosionsgebiet von C_3O_2 -Luftgemengen festgestellt. Unsere Beobachtungen liefern eine erste Übersicht und ergänzen die Erfahrungen, die man beim Kohlenoxyd gemacht hat, in verschiedener Hinsicht.

Gasbereitung.

1. Kohlensuboxyd wurde nach *Stock* und *Stolzenberg* aus mit Seesand vermischter Malonsäure und Phosphorpenoxyd gewonnen²⁾). Während wir die angegebenen Mischungsverhältnisse beibehielten, änderten wir die Apparatur dahin ab, dass der Zersetzungskolben durch einen Normalschliff mit der Hochvakuumordnung verbunden und der wegen des Staubens sehr lästige Kalkturm zur Absorption der nebenbei gebildeten Essigsäure und ihres Anhydrids fortgelassen wurde. Vor der Fraktionierung wurde der Kolben mit einem Blindschliff vertauscht. Die Siedepunkte des Kohlensuboxyds und der Essigsäurederivate liegen so weit auseinander, dass bei richtig geführter Sublimation keine Spur der wasserstoffhaltigen Verbindungen in das Endprodukt gelangte. Meist wurde das Suboxyd bei der Temperatur der festen Kohlenäure aufbewahrt und in allen Fällen innerhalb weniger Tage verbraucht.

2. Kohlenoxyd stellten wir aus Ameisensäure und Schwefelsäure dar. Das mit Lauge gewaschene Gas wurde in einem gläsernen Gasometer mit Glashähnen über Wasser aufgefangen.

3. Luft entnahmen wir für schwache Ströme ebenfalls einem gläsernen Gasometer. Grössere Luftmengen wurden von einem Vibrationsgebläse geliefert und durch Hähne auf die gewünschte, am Strömungsmanometer abgelesene Menge gedrosselt.

4. Die Trocknung erfolgte beim CO und C_3O_2 mit P_2O_5 , das auf Glaswolle ausgebreitet war. Die strömende Luft wurde in gross dimensionierten Türmen über festem KOH und P_2O_5 getrocknet. Bei den Versuchen in ruhender Luft kam ausserdem noch $Mg(ClO_4)_2$ zur Anwendung. Als „feuchte“ Luft diente bisweilen einfach Zimmerluft; bei den Strömungsversuchen wurde zur bequemen Beibehaltung der gleichen Strömungs-

¹⁾ *A. G. Gaydon*, Proc. Roy. Soc. A. **178**, 61 (1941).

²⁾ *A. Stock* und *H. Stolzenberg*, B. **50**, 498 (1917).

geschwindigkeit die getrocknete Luft durch Umstellung von Hähnen in ein horizontales, mit nassen Filtrierpapierstreifen gefülltes Rohr geleitet und so befeuchtet. Der Feuchtigkeitsgrad wurde nicht gemessen. Alle unsere Erfahrungen zeigen, dass oberhalb einer gewissen, stets erreichten Grenze von wenigen Promille Wassergehalt die Erscheinungen von der Konzentration des Wassers unabhängig waren. Eine Trocknungsvergiftung durch Verunreinigungen des P_2O_5 ist speziell bei Flammenversuchen wegen der grossen in der Reaktionsfront freiwerdenden Energie nicht zu befürchten.

Überall wurde Apiezonfett M verwendet, das von C_3O_2 kaum angegriffen wird.

Versuchsanordnung.

1. Zu den Versuchen in ruhender Luft dienten einige 2 Liter fassende Rollflaschen, die mit einer Schicht des Trockenmittels beschickt waren und sorgsam verstopft einige Stunden stehen blieben. Das flüssige Kohlenoxyd befand sich in einer U-förmigen Ausfrier tasche U (Fig. 1), aus der es verdampfte. Für einige Versuche wurde das U-Rohr

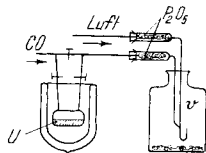


Fig. 1.

Anordnung zur Untersuchung von C_3O_2 -Flammen — auch mit Zusatz von CO oder Luft — in trockener, ruhender Luft.

auf eine bestimmte Temperatur gekühlt und ein Kohlenoxydstrom mit dem entsprechenden Partialdruck an Suboxyd beladen. Das Verbrennungsrohr V, an dessen unterem Ende die Flamme entzündet wurde, trug ein T-Stück, um nach Bedarf trockene Luft zuzumischen. Die Anordnung stand so hoch, dass die Flaschen mit der getrockneten Luft von unten her über das Zuleitungsrohr geschoben werden konnten.

2. Für die Versuche in strömender Luft (Fig. 2) brannte die Flamme in einem 30 mm weiten Glasrohr G, das in der Höhe der Düse konisch verjüngt war. Diese Massnahme erschwerte das Erlöschen der „trockenen“, gegen Druckschwankungen und geringe Erhöhungen der Strömungsgeschwindigkeit höchst empfindlichen C_3O_2 -Flammen. Wird nämlich die Flamme etwas von der Düse abgehoben, was in trockener Luft stets geschieht,

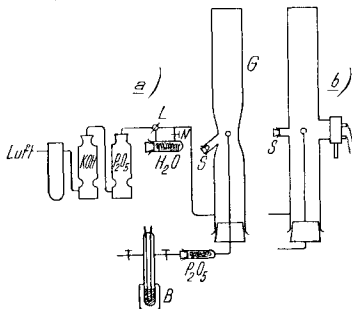


Fig. 2.

a) Anordnung zur Untersuchung von C_3O_2 -Flammen in strömender trockener oder feuchter Luft. b) Messung der Gesamtstrahlung von C_3O_2 -Flammen.

so gerät sie bei der gewählten Rohrform in ein Gebiet verminderter Strömungsgeschwindigkeit, wodurch sie sich leichter fängt und automatisch in einer bestimmten Entfernung über der Düse stabilisiert. Doch sei betont, dass ein konisches Rohr nicht unbedingt er-

forderlich ist. Die Zündung geschah durch den schrägen seitlichen Stutzen S mit einem spitzen, langen Gasflämmchen, worauf er verschlossen wurde. Um einen geregelteren C_3O_2 -Strom als mit der einfachen Anordnung Fig. 1 zu erhalten, befand sich das Gas in einem kleinen *Devar*-Behälter B, aus dem es durch elektrische Heizung einigermaßen gleichmässig verdampfte. Die trockene Luft wurde entweder direkt durch den Dreiweghahn L oder zur Befeuchtung über N geleitet.

Von den Flammen im Rohr machten wir zahlreiche photographische Aufnahmen mit einem *Schneider*-Xenar-Objektiv auf 9×12 Panchromosa *Gevaert*-Platten. Auf diese Weise liessen sich manche Einzelheiten festhalten und später ausmessen.

Zur Messung der Gesamtstrahlung der Flamme stand uns eine *Zeiss*-Thermosäule zur Verfügung, die mit einem Gummiring an einen weiten seitlichen Ansatz eines anderen Flammenrohres angedichtet war (Fig. 2b).

3. Die Explosionsversuche der vorgemischten Gase wurden in der auf Figur 3 skizzierten Anordnung angestellt. Aus dem Vorratsgefäss F mit flüssigem Kohlensuboxyd wurde eine Quantität in die Tasche F' kondensiert und in die Explosionspipette E wurde ein 160 cm³ Inhalt verdampft. Diese war mit einem durch Gummibänder gesicherten Schliff versehen, um sie leicht abnehmen und reinigen zu können. Der richtige Fülldruck liess sich am Manometer M ablesen. Hinterher wurde nach dem Evakuieren der Zuleitungen entweder trockene Luft bei angesetztem Rohr U oder gewöhnliche Zimmerluft zu einem Gesamtdruck von 490 mm eingelassen. Darauf wurde C sowie A geschlossen und nach einer Wartezeit von 10 Minuten gezündet. Die Funkenstrecke bestand aus zwei eingeschmolzenen Eisennickeldrähten in 3 mm Abstand. Trockene, erfolglos gezündete Gemische sollten bisweilen mit Wasser versetzt werden, ohne ihre Zusammensetzung sonst zu verändern, damit man die Zündung des nun befeuchteten Gemisches wiederholen konnte.

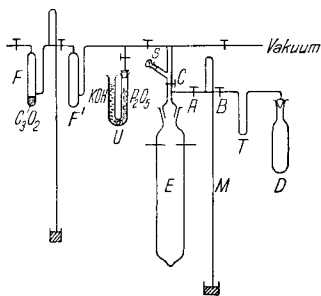


Fig. 3.

Anordnung zum Aufsuchen der Zündgrenzen von C_3O_2 in trockener und feuchter Luft.

Dazu wurde der Stopfen des Schliffes S entfernt und unmittelbar auf den Hahn C etwas Wasser gefüllt. Durch vorsichtiges Öffnen liess man einen Tropfen in die Pipette eintreten, ohne dass Luft eindrang. Bei manchen Versuchen wurde die Druckzunahme einige Zeit nach der Explosion am Manometer M bestimmt. Wir überzeugten uns, dass sie auf die Bildung von Kohlenoxyd zurückgeht, indem wir die Falle T mit flüssiger Luft kühlten und das Gas aus E langsam nach D überströmen liessen. D wurde dann abgezogen und der Inhalt mit Palladiumchlorürreagenz auf Kohlenmonoxyd geprüft. Die Reaktion darf nicht in der Pipette E selbst vorgekommen werden, da Malonsäure den Nachweis stört.

Ergebnisse und Diskussion.

1. An der Luft verbrennt Kohlensuboxyd mit gelbtrüber russen-der Flamme, die einen dünnen, blauen Saum trägt. Wird die Gasmenge stark verkleinert, so dass die Flammenhöhe nur 4–5 mm beträgt, so hört das Russen auf. Ein Teil des Suboxyds zerfällt schon an der Düse, die sich rasch mit einem Ring von glühendem Kohlen-

stoff überzieht, der langsam höher wächst. Senkt man die Flamme in mit KOH, $Mg(ClO_4)_2$ oder P_2O_5 getrocknete Luft, so brennt sie weiter, während in einem Parallelversuch in denselben Flaschen Kohlenoxydflammen sofort ausgehen. Die Flamme ändert dabei ihr Aussehen beträchtlich. Der leuchtende Abschnitt zieht sich auf ein kleineres Volumen zusammen, wird aber weissglühend hell, das Russen hört ganz auf, der blaue Saum dehnt sich mächtig aus. Weiter hebt sich die Flamme deutlich von der Düse ab, an der sich nun kein Russ mehr bildet, und schwebt in einiger Entfernung über der Rohrmündung. Der grosse, blaue Mantel von der Farbe einer Kohlenoxydflamme erstreckt sich um diesen weissglühenden Kern und scheint an ihm zu haften.

2. Das Weiterbrennen in trockener Luft dürfte wesentlich an die Ausbildung des weissglühenden, unmittelbar über der Düse schwebenden Kerns geknüpft zu sein. Wurde nämlich so viel trockene Luft zugemischt (Fig. 1), dass die Flamme sich entleuchtete und das Aussehen einer blau brennenden Bunsenflamme mit winzigem Innenkegel erhielt, so erlosch sie in trockener Luft sofort — genau wie eine Kohlenoxydflamme. Um diesen Effekt herbeizuführen, war es nicht einmal nötig, die Flamme ganz zu entleuchten. Wurde nur wenig Luft zugemischt, so hörte die Kohlenstoffabscheidung an der Flammenbasis auf und zog sich an die Spitze zurück. Auch solche Flammen erloschen in trockener Luft.

3. Weiter war es von Interesse, zu wissen, wieviel Kohlen-suboxyd einer Kohlenoxydflamme zugemischt werden muss, damit sie in trockener Luft weiterbrennt. Der Prozentsatz ist recht hoch, wie folgende Zusammenstellung lehrt. Es handelt sich bei den Werten um eine obere Grenze, da zwei Umstände — ungenügende Sättigung des Kohlenoxydstroms und Polymerisation des Suboxyds im Trockenrohr am Phosphorperoxyd — die Konzentration herabsetzen.

Tabelle 1.
Kohlensuboxyd-Kohlenoxydflammen in Luft verschiedenen Wasserdampfgehaltes.

Temperatur des C_3O_2	Partialdruck des C_3O_2	C_3O_2 in CO	Bemerkungen über die Flamme
-45°	60 mm	8%	Erlischt in KOH- und P_2O_5 -trockener Luft. Flamme leuchtet ganz schwach.
-33°	120 mm	16%	Brennt mit leuchtender Spitze, erlischt nicht in KOH-trockener Luft, dagegen bei $Mg(ClO_4)_2$ -Trocknung.
-25°	190 mm	26%	Sehr deutlich leuchtender Kegel, brennt in KOH-Luft, erlischt in $Mg(ClO_4)_2$ -Luft.
-20°	230 mm	32%	
0°	590 mm	82%	Brennt in $Mg(ClO_4)_2$ -trockener Luft; geht aber in P_2O_5 -trockener Luft eben noch aus.

Zur Orientierung sei erwähnt, dass bei Zimmertemperatur 1 Liter Luft über KOH noch $2 \cdot 10^{-3}$ mg, über $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ weniger als $5 \cdot 10^{-4}$ mg und über P_2O_5 weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ mg Wasser enthält. Man erkennt in der vorliegenden Tabelle sehr schön, dass mit zunehmendem Trocknungsgrad der Prozentgehalt an Kohlenoxyd steigen muss, damit die Flamme weiterbrennt. Einen Unterschied in der Wirkung von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und P_2O_5 konnten wir nur in unserem letzten Versuch feststellen; dagegen war die Überlegenheit dieser Trockennittel gegenüber Ätzalkali sehr ausgesprochen. Auch hier brannten die Flammen, die mit steigendem Suboxydgehalt stets von der Spitze her zu leuchten anfangen, erst dann in trockener Luft weiter, als reichlich Kohlenstoff in der Nähe der Flammenbasis abgeschieden wurde.

4. Wir erwähnen noch einen eigentümlichen Versuch, den man schon, wenn auch nicht ganz so gut, mit reinen Kohlenoxydflammen anstellen kann, der aber mit den C_3O_2 -CO-Flammen besonders trefflich gelingt. Dazu lässt man eine P_2O_5 oder $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ enthaltende grosse Flasche mit trockener Luft 5–10 Minuten offen stehen. Es bildet sich dann von der Mündung her nach dem Boden hin ein Diffusionsgefälle an Wasserdampf aus. Taucht man jetzt die Flamme ein, so erlischt sie nicht; aber beim tieferen Einsenken kommt sie bald in eine Zone, in der die normale Verbrennungsgeschwindigkeit wegen des kleineren Wasserdampfpartialdrucks nicht mehr erreicht wird. Die Flamme hebt sich dann von der Düse bis zu 40 mm weit ab und breitet sich mit der Basis in dieser Zone wie an einer unsichtbaren Grenzfläche aus (siehe Fig. 4). Dabei ähnelt sie in Form und Verhalten einer Flamme, die oberhalb eines Drahtnetzes brennt, gegen das von unten der Gasstrahl strömt. Ebenso wie diese geht sie bei grösserer Entfernung von Düse und Flamme aus, da sich das Gas dann mit zuviel Luft verdünnt. Hebt man das Zuleitungsrohr, so kehrt die Flamme an die Mündung zurück. Während beim Drahtnetz die Reaktionsgeschwindigkeit durch dessen Wärmeableitung so herabgemindert wird, dass die Flamme nicht durchschlägt, wird sie bei dem eben beschriebenen Versuch durch den fehlenden Wasserdampf von der unteren Flaschenhälfte ferngehalten. Letztere bleibt kalt, während sich der Luftinhalt oberhalb der Flamme rasch erwärmt. Dadurch erhält das Phänomen eine gewisse Stabilität, indem die konvektive Durchmischung des gesamten Volumens nur allmählich fortschreitet.

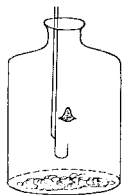


Fig. 4.

Schwebende C_3O_2 -CO-Flamme, hervorgerufen durch einen Feuchtigkeitsgradienten in der Verbrennungsluft.

5. Das Aussehen der Flammen liess sich in der Strömungsapparatur Figur 2 noch besser beobachten. Stärker russende Flammen verschmutzten allerdings das Glasrohr in wenigen Augenblicken so sehr, dass der Versuch abgebrochen und alles gereinigt werden musste. Es ergab sich folgendes allgemeines Bild:

Tabelle 2.

Kohlensuboxydflammen in strömender Luft.

Flamme von	in trockener Luft	in feuchter Luft
a) Kohlensuboxyd (rein)	abgehoben; kleiner weissglühender Kegel, grosser blauer Saum, keine Russbildung an Düse und Flammen spitze	nicht abgehoben, gelbliche Flamme, ohne blauen Saum, es wird rasch ein Russkegel von der Düse her aufgebaut
b) Kohlensuboxyd (+ wenig Luft)	abgehoben, weisser Kegel, grosser Saum	nicht abgehoben, gelber Kegel, kleiner blauer Saum
(+ mehr Luft)	geht aus	nicht abgehoben, brennt wie eine CO-Flamme mit Innenkegel.
c) Kohlensuboxyd (+ Kohlenoxyd)	abgehoben, weisser Kegel, grosser blauer Saum	nicht abgehoben, gelbe, überall fast gleich aussehende Flamme

Alle diese Flammen wurden photographiert. Wir bringen einmal die Skizze der nach den Aufnahmen gezeichneten Konturen einer in feuchter Luft 5,7 mm hohen C_3O_2 -Flamme, die an der Grenze des Russens ist (Fig. 5). In trockener Luft ändert diese trüb-gelbe Flamme ihr Aussehen völlig. Sie hebt sich etwa 1 mm von der Mündung ab,

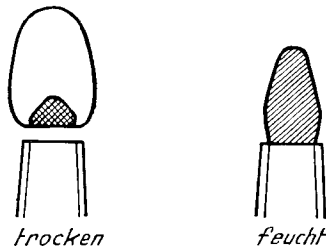


Fig. 5.

Struktur der C_3O_2 -Flamme in trockener und feuchter Luft.

die Kohlenstoffabscheidung beschränkt sich nur noch auf einen kleinen weissglühenden Kern von 2 mm Höhe und ein grosser 8 mm hoher blauer Mantel zeigt die Grenze der nun viel ausgedehnteren Flamme an. Für den Beobachter ist es ein ebenso überraschendes wie schönes Schauspiel, den durch Umschalten von feuchter auf trockene Luft und umgekehrt beliebig oft wiederholbaren Übergang der einen Flammenform in die andere immer wieder zu betrachten. Der Umschlag erfolgt praktisch momentan, und dieses Verhalten ist für die C_3O_2 -Flammen durchaus typisch.

Ferner zeigt Figur 6 die Photographie einer in feuchter Luft russenden Kohlensuboxydflamme, die in trockener Luft abgehoben, russfrei, mit kleinem weissglühendem Kern und grossem Saum brennt. Um störende Reflexe am Glasrohr zu vermeiden, war hinter der Düse ein geschwärzter Kupferschirm angebracht, der auf der Photographie durch die Flamme erhellt wird und daher teilweise sichtbar ist.

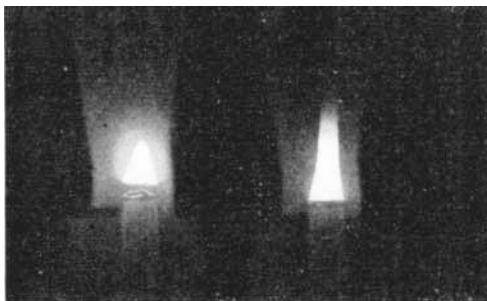


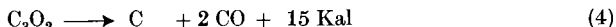
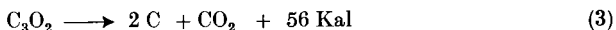
Fig. 6.

C_3O_2 -Flamme; links in trockener Luft, abgehoben, nicht russend, mit kleinem weissglühendem Kern; rechts in feuchter Luft, auf der Düse sitzend, stark russend mit ausgedehnter Kohlenstoffabscheidung.

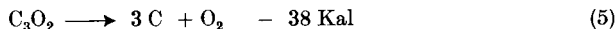
6. Zum Verständnis der Vorgänge in der Flamme sind einige thermochemische Bemerkungen nützlich. Kohlensuboxyd kann entweder zu Kohlendioxyd oder zu Kohlenoxyd verbrennen¹⁾:



Ausserdem findet in der Flamme eine Crackung statt:



Die Reaktion



ist endotherm und kann als zu unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Die Umsetzungen (3) und (4) sind nicht unabhängig von einander, sondern durch das *Boudouard'sche* Gleichgewicht



verknüpft.

Zwei Gesichtspunkte drängen sich als wesentlich für die Existenz der trockenen Kohlensuboxydflammen auf: **1.** Die Flamme ist stets von der Düse abgehoben; **2.** an ihrer Basis erscheint ein Kegel von weissglühendem Kohlenstoff. Das Abheben der Flamme kommt wohl

¹⁾ *S. Redgrove*, Chem. News **120**, 209 (1920). Die Verbrennungswärme von Kohlen-suboxyd scheint nicht unmittelbar gemessen zu sein; eine Unsicherheit von einigen zehn Kal ändert den Charakter unserer Überlegungen nicht.

so zustande, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung nur dann genügend hohe Werte annimmt, wenn das Suboxyd mit einer gewissen Menge Sauerstoff vorgemischt ist. Dieser Sauerstoff diffundiert in den Zwischenraum zwischen Düsenmündung und Flammenbasis von der Seite her ein. Für diese Auffassung spricht noch die Beobachtung, dass mit zunehmender Trocknung, d. h. abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit, die Entfernung der Flamme von der Rohrmündung zunimmt. Dicht hinter der Mündung ist die Konzentration an Kohlenoxyd hoch, und hier zerfällt die durch ihre kumulierten Doppelbindungen wenig stabile Molekel nach (3) und (4). Bei den in Frage kommenden Temperaturen liegt das *Boudouard*-Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite, so dass dank der Mit Hilfe des Luftsauerstoffs in dem weissglühenden Kegel insgesamt die Reaktion (2) abläuft. Das Kohlenoxyd verbrennt also bis zur Grenze des weissglühenden Kegels primär zu Kohlenoxyd. Man kann sofort überschlagen, dass die bei dieser Annahme auftretenden Temperaturen von vernünftiger Grössenordnung sind. Denn die Reaktion (2) liefert 83 Kal, die zum Aufheizen von 6 Mol CO und rund 4 Mol N₂ dienen, die aus der Luft nach Verbrauch von 1 Mol O₂ übrig bleiben und das heisse CO verdünnen. Stickstoff und Kohlenoxyd haben im fraglichen Temperaturbereich eine mittlere Molwärme von etwa 7,5 cal/°⁰, so dass die Rauchgase um $83000/10 \cdot 7,5 = 1100^{\circ}$, d. h. bis auf 1400° abs. erhitzt werden. Bei dieser Temperatur hat die Gleichgewichtskonstante K_p für (6) einen Wert von ~ 500 ; der Kohlenstoff wird also schon bei sehr kleinen CO₂-Konzentrationen ganz aufgezehrt, wobei seine äusserst feine Verteilung die Gleichgewichtseinstellung erleichtert. Aus dem weissglühenden Kegel entweicht daher ein mit Luftstickstoff verdünnter Kohlenoxydstrom, der im Saum des blauen am Kegel angehefteten Mantels verbrennt.

Warum erlischt aber diese Kohlenoxydflamme nicht wie jede andere in trockener Luft? Die Antwort kann nur sein, dass bei der Suboxydflamme das Kohlenoxyd um mehr als 1000° vorerhitzt wird und nun auch in trockener Luft brennt. Diese Ansicht musste man durch Versuche prüfen können.

7. Wir liessen P₂O₅-trockenes Kohlenoxyd durch eine kleine, 3 mm über der Düse angebrachte Schlinge aus 0,2 mm dickem Platindraht mit 20% Iridiumzusatz strömen, der elektrisch geheizt werden konnte (Fig. 7). Zunächst war der Strom ausgeschaltet. In feuchter Luft sass die Flamme auf der Düse, wobei der Platindraht rotglühend wurde. Schob man jetzt eine Flasche mit trockener Luft über, so ging die Flamme zwischen Mündung und dem glühenden Platinring sofort aus, blieb aber an letzterem einige Sekunden hängen, ehe sie erlosch (Fig. 8). Der Platinring unterhielt darauf die CO-Verbrennung katalytisch weiter und geriet auch ohne Flamme in helle Rotglut. Erhitzte man vor dem Anstellen des Kohlenoxydstroms die

Platinschlinge elektrisch auf eben sichtbare Glut, so verliess zwar die Flamme in trockener Luft wieder die Mündung, blieb aber am Ringe haften und ging nicht aus. Erst beim Ausschalten des Heizstromes erlosch sie, worauf der Ring nur noch katalytisch weiterglühte. Um dem Einwand zu begegnen, dass die Katalyse am Platinring und nicht seine Temperatur wesentlich für die Existenz der Flamme ist, wurde das Kohlenoxyd vor der Vermischung mit Luft innerhalb der Düse durch eine Platinspirale, die auf ein Quarzröhrchen gewickelt war, geheizt (Fig. 9). War die Spirale gelb- bis weissglühend,



Fig. 7.

Düse mit heizbarer Platinschlinge zum Nachweis, dass vorgeheiztes Kohlenoxyd in trockener Luft brennt.

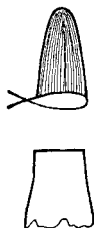


Fig. 8.

An geheizter Platinschlinge haftende CO-Flamme in trockener Luft.

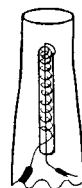
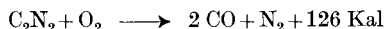


Fig. 9.

Düse mit eingebautem Ofen zur Vorerhitzung von Kohlenoxyd.

so ging die CO-Flamme in trockener Luft nicht aus, sondern erlosch erst einige Sekunden nach dem Ausschalten der Heizung, sobald sich der Gasstrom genügend abgekühlt hatte. Beim Erlöschen hob sich die Flamme immer mehr von der Düse ab, und schien schliesslich nach oben davonzufiegen. Wurde die Heizung allmählich reduziert, so konnte die sich immer weiter abhebende Flamme durch plötzlich verstärkte Heizung zur Düse zurückgeführt werden. Dieser Versuch zeigt besonders deutlich, dass die Vorerwärmung des Kohlenoxyds vor allem seine Reaktionsgeschwindigkeit heraufsetzt.

Die Behauptung, dass heisses Kohlenoxyd in trockener Luft weiterbrennt, wurde übrigens schon früher von *Smithells* auf Grund des Verhaltens von Dicyanflammen im Flammenspaltrohr aufgestellt¹⁾, ist aber kaum beachtet worden. Dabei wurde das Kohlenoxyd durch die Wärmetönung seiner Bildungsreaktion



kräftig vorgeheizt. Es brannte darauf in trockener Luft weiter. Erst wenn das Flammenspaltrohr so lang war, dass die Gase sich auf dem Wege von der ersten bis zur zweiten Düse stark abkühlten, erlosch die Kohlenoxydflamme.

¹⁾ *A. Smithells* und *F. Dent*, *Soc.* **1894**, 603.

Es besteht demnach kein Zweifel, dass vorgeheiztes Kohlenoxyd in trockener Luft weiterbrennt und dass nur Flammen von kaltem Kohlenoxyd in trockener Luft erlöschen. Dieser Umstand schliesst eigentlich schon eine rein chemische Erklärung des Phänomens aus und verschiebt den Schwerpunkt eines jeden Deutungsversuchs auf das energetische Gebiet. Indessen erscheint es zunächst paradox, dass die Kohlenoxydverbrennung in trockener Luft wegen zu hoher Energiekonzentration im Reaktionsprodukt behindert sein soll und doch erfolgt, wenn das Gas vorgeheizt, also noch energiereicher ist! Es bleibt zur Deutung eigentlich nur die Annahme, dass die Stossausbeute bei der Übertragung der Schwingungsenergie des gebildeten Kohlendioxyds auf das Frischgas so gering ist, dass die notwendige Aktivierungsenergie nur beim vorgewärmten, nicht aber beim kalten Frischgas erreicht wird. Wenn die Aktivierung des Kohlenoxyds und Sauerstoffs in der Aufnahme von Schwingungsquanten besteht, ist dieser Befund verständlich. Denn *Gaydon* zeigte, dass von den drei Normalschwingungen des Kohlendioxyds ($\nu(\delta) = 667 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(s) = 1340 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(a) = 2350 \text{ cm}^{-1}$) in der trockenen Flamme die beiden ersten ihre Energie wesentlich durch Stoss, die letzte asymmetrische dagegen rasch durch Strahlung verlieren. Danach kann die Schwingungsenergie des Sauerstoffs ($\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$) noch einigermassen, kaum aber mehr die des Kohlenoxyds ($\nu = 2168 \text{ cm}^{-1}$) durch Stösse mit Kohlendioxyd angeregt werden, wenn man nur dessen Schwingungsquanten berücksichtigt. Über die Stossausbeute bei der Anregung des Sauerstoffs und Kohlenoxyds durch Translationsenergie liegen noch keine direkten Erfahrungen vor.

8. Auch beim Kohlensuboxyd kann der enorme Einfluss der Feuchtigkeit auf die Struktur der Flamme nicht rein chemisch, etwa durch Beteiligung des Wassergasgleichgewichts, gedeutet werden. Dazu sind die Wassermengen viel zu klein. Wahrscheinlicher ist es, dass primär die reaktionskinetischen und damit sekundär die energetischen Verhältnisse in der Flamme eine tiefgreifende Umgestaltung erfahren. Schon das Aufsitzen der feuchten Flamme auf der Mündung deutet eine grössere Verbrennungsgeschwindigkeit an.

Der weiss leuchtende Kegel der trockenen C_3O_2 -Flamme besitzt augenscheinlich eine grössere Flächenhelligkeit als die gelbliche, ausgedehnte feuchte Flamme. Diese Beobachtung veranlasste uns zu vergleichenden Versuchen über das Gesamtstrahlungsvermögen der Flammen in der Anordnung Figur 2 b. Die Messung ging so vor sich, dass zunächst die Flamme in trockener Luft entzündet wurde. Nun öffnete man den Spalt der Thermosäule und wartete, bis der Ausschlag des Galvanometers konstant geworden war. Darauf wurde auf feuchte Luft umgeschaltet und nach einiger Zeit der Spalt wieder geschlossen. Da wegen der geringen Empfindlichkeit unserer Anordnung die Thermosäule nahe bei der Flamme sein musste, erwärmte

sie sich etwas, und am Ende des Versuches erreichte das Galvanometer nicht mehr genau die Nullage. Mit dieser Endabweichung wurden die Ausschläge unter der Annahme korrigiert, dass die Erwärmung linear mit der Zeit vor sich ging.

Es wurden drei Messreihen bei verschiedenen Flammengrößen aufgenommen. Auf Fig. 10 ist eine solche Messreihe mit den Beobachtungspunkten wiedergegeben. Das Resultat war stets das gleiche: Die Gesamtstrahlung der feuchten (aber nicht russenden!) C_3O_2 -Flamme ist fast doppelt so gross wie die der trockenen.

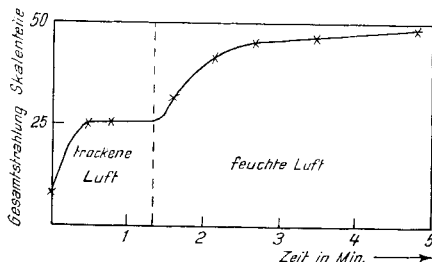


Fig. 10.

Gesamtstrahlung einer C_3O_2 -Flamme in trockener Luft, die an der Stelle der gestrichelten Linie befeuchtet wird.

Dieses Ergebnis hat im ersten Augenblick etwas Unerwartetes, da man zunächst zu dem Vorurteil neigt, der trockenen Flamme mit der grösseren Flächenhelligkeit auch die intensivere Strahlung zuzuschreiben. Aber selbst wenn dies für das sichtbare Gebiet zutrifft, wird die Gesamtstrahlung überwiegend durch den ultraroten Spektralbereich beherrscht, in dem eben die feuchte Flamme stärker strahlt. Bei ihr überlagert sich dem Kontinuum des glühenden Kohlenstoffs noch eine kräftige Emission der Wasserdampfbanden und der dadurch mitbedingte Energieverlust führt zu einer Herabsetzung der Flammentemperatur, wie das trübgelbe Brennen anzeigt. Augenscheinlich ist daher auch das *Boudouard'sche* Gleichgewicht nach rechts verschoben und die Reaktionsgeschwindigkeit so gemindert, dass in der Flamme trotz hoher CO_2 -Konzentration der Kohlenstoff nicht mehr oxydiert wird.

9. Die Beobachtungen über die Explosionsversuche in der Anordnung Figur 3 sind in Tabelle 3 und Figur 11 zusammengestellt. Bei Versuch 7, 12, 13 und 16 zündete das trockene Gemisch nicht, worauf es mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und erneut untersucht wurde. Versuch 3 war wohl schlecht getrocknet, und bei Versuch 12a trat trotz wiederholtem und längerem Zünden keine Verpuffung ein. In der Spalte Zündung bedeutet +, dass eine deutliche Flamme das Rohr durchheulte, —, dass dies ausblieb. Eine Druckzunahme zeigt stets die Bildung von Kohlenoxyd nach Gl. (2) bzw. (4)

Tabelle 3.

Explosionsgrenzen von Kohlensuboxyd-Sauerstoffgemischen bei 490 mm Gesamtdruck.

Versuch	Luft-zustand	% C ₃ O ₂	Druck-zunahme + p mm Hg	Zündung	Bemerkungen
1	trocken	5,1		—	
6	feucht	5,9	1	+	Um den Funken bläuliche Flamme, die nach einer Weile ein kurzes Stück aufsteigt; offenbar unmittelbare Nähe der Zündgrenze.
2	trocken	7,0		—	
7a	trocken	7,0		—	Nach längerem Funken blaue Aureole, keine Flamme um den Funken.
7b	feucht	7,0		+	Zugabe von 7 mm H ₂ O-Dampf zu 7a; darauf sofort Zündung.
5	feucht	7,2		+	Zündet sofort.
8	trocken	8,3		—	Ganz schwache blaue Aureole am Funken.
3	trocken	8,8	3	+	Zündet nach einigen Sekunden; langsame Flamme, schwache CO-Bildung, Trocknung des Gefäßes noch unzureichend.
4	feucht	8,8	4	+	Zündet sofort, deutliche CO-Bildung.
9	trocken	9,4		—	Schwache Aureole um den Funken.
10	trocken	10,4		—	Schwache Aureole um den Funken.
30	feucht	10,4		+	Heftige Explosion, Rohr beim Schliff abgeschleudert.
23	trocken	10,5		—	
11	trocken	13,9		—	Schwache Aureole.
24	trocken	14,0		—	
31	feucht	14,4		+	Blaue Flamme, heftige Explosion.
32	feucht	16,9	78	+	Blaue Flammenwelle mit gelbem Ende, ziemlich heftige Verpuffung.
25	trocken	18,0	53	+	Zündung nach 1'' langem Funken.
29	feucht	18,8	95	+	Gelbe Flamme, Abscheidung von feinem Russ.
22	trocken	20,0		+	Gelbe, russende Flamme.
12a	trocken	21,2		—	Aureole, sehr deutlich.
12b	feucht	21,2		+	12a mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet, blaue und gelbe Flamme.
21	trocken	22,7	38	+	Gelbe, russende Flamme.
20	trocken	24,2		+	
18	trocken	28,4		+	Zündet verzögert nach 3''.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch	Luft-zustand	% C ₃ O ₂	Druck-zunahme + p mm Hg	Zündung	Bemerkungen
26	trocken	28,5	32	+	Gelbe, russende Flamme. Zündet sofort. Flamme schlägt bis in die Mitte des Rohres, geht dann aus.
17	trocken	29,7		+	
27	feucht	29,7	32	+	
19	trocken	30,0		+	
16a	trocken	30,2		–	16a mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet.
16b	feucht	30,2		–	
14	trocken	30,6		+	Leuchtende und russende Flamme.
15	trocken	33,0		–	Gab in der Nähe des Funkens noch ein aufsteigendes, sich nicht ausbreitendes Flämmchen.
28	feucht	34,8		–	
13a	trocken	40,4		–	Nach Zugabe von 1 Tropfen Wasser viel Russ am Funken, keine Zündung.
13b	feucht	40,4		–	

an, da bei vollständiger Verbrennung nach (1) oder Cracking nach (3) keine Druckänderung statthat. Bei der Oxydation zu Kohlenoxyd entspricht die Druckzunahme der $(6-3)/2 = 1,5$ fachen Menge des

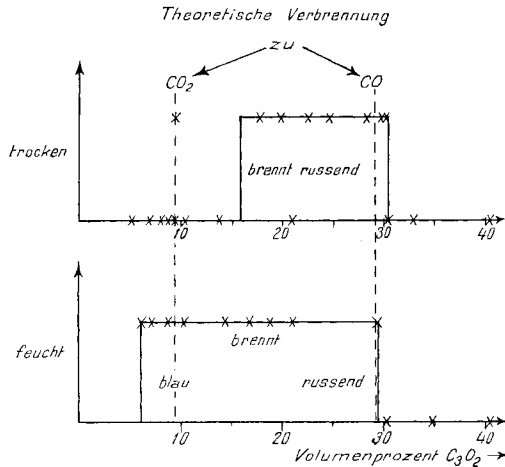


Fig. 11.

Zündgrenzen von C₃O₂-Luftgemischen bei 490 mm Druck. Die gestrichelten Vertikalen bezeichnen die theoretischen Mischungsverhältnisse zur Verbrennung in CO₂ und CO. Kreuze auf der Abszisse bedeuten Ausbleiben einer Zündung, über der Abszisse jedoch Zündung.

verschwundenen Suboxyds; bei der Crackung dagegen gerade der zerfallenen Suboxydmenge. Die Zündung aller trockenen Gemische erfolgte niemals so prompt und leicht wie die der feuchten, und Flammengeschwindigkeit und Vehemenz ihrer Verpuffung waren stets viel kleiner. Wir halten folgende Zündgrenzen des Suboxyds in Luft bei dem stets verwendeten Gesamtdruck von 490 mm Hg für die wahrscheinlichsten:

Trockenes System 16 bis 31 Volumen % C_3O_2

Feuchtes System 6 bis 30 Volumen % C_3O_2

Bei 9,5% C_3O_2 sollte in Luft die stöchiometrische Verbrennung zu CO_2 nach Gl. (1) stattfinden, zu CO nach Gl. (2) erst bei 29,6% C_3O_2 . In Wirklichkeit beobachtete man stets einen gemischten Mechanismus. So liess sich beim Versuch 4 mit 8,8% C_3O_2 bereits Kohlenoxyd durch Palladiumreagenz nachweisen und oberhalb von etwa 18% C_3O_2 wurden neben grossen Mengen Kohlenoxyd stets massenhaft Russwolken abgeschieden. Versuch 32 mit 16,9% C_3O_2 hatte den höchsten Suboxydgehalt, bei dem kein bleibender Russ entstand, wenn auch die gegen Ende gelbliche Flamme auf intermediäre Kohlenstoffabscheidung hinwies. Die Druckzunahme von 78 mm Hg bedeutet, dass $78/1,5 = 52$ mm Suboxyd nach Gl. (2) Kohlenoxyd gebildet haben; d. h. $52/16,9 \cdot 4,90 = 63\%$ des eingefüllten Kohlenoxyds sind zu Kohlenmonoxyd, 37% zu Kohlendioxyd verbrannt. Bei niedrigeren und höheren Konzentrationen nimmt die CO -Bildung stark ab; sie beträgt bei Versuch 4 mit 8,8% C_3O_2 nur 6%, bei Versuch 27 mit 29,7% C_3O_2 nur noch 15—22% des eingefüllten Suboxyds. (Da bei letzterem Versuch dichte Russwolken auftraten, lassen sich nur die Grenzen der nach Gl. (2) und (4) zu erwartenden Umsetzungen angeben!) Ausser CO_2 , CO und C wurden keine weiteren Produkte — etwa Polymerisate oder dgl. — aufgefunden.

Zwischen den stationären Flammen und den Zündgrenzen besteht insofern ein engerer Zusammenhang, als eine Verpuffung der getrockneten Mischung immer mit einem hellen Leuchten und einer Russabscheidung einhergeht — genau wie die stationäre Flamme in trockener Luft nur unter intermediärer Kohlenstoffabscheidung brennt. Unterhalb von 18% C_3O_2 verpuffen alle feuchten Gemische mit blauer, nicht leuchtender Flamme, z. T. sogar äusserst kräftig. Es ist höchst eindrucksvoll, dass in diesem Gebiet die trockene Mischung zur selbständigen Fortpflanzung einer Flamme ganz unfähig ist. Man kann minutenlang den Zündfunken in der Gasmischung spielen lassen, und es ereignet sich nicht mehr, als dass in seiner Nähe wegen der hohen Energiedichte eine gewisse Teilverbrennung durch die blaue Flammenaureole angezeigt wird. Fügt man aber eine Spur Wasser hinzu, so erfolgt beim erneuten Zünden sofort eine heftige Explosion.

Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die Tatsache, dass eine Kohlenoxydflamme in trockener Luft erlischt, wurde die Verbrennung von Kohlensuboxyd in trockener und feuchter Luft untersucht:

1. Kohlensuboxyd brennt im Gegensatz zu Kohlenoxyd in trockener Luft weiter, wobei die Flamme jedoch ihre Struktur von Grund aus ändert. Während Kohlensuboxyd in feuchter Luft trüb-gelb mit einem dünnen blauen Saum brennt und stark zum Russen neigt, auch Russ an der Brennermündung abscheidet, bildet sich in trockener Luft eine nicht russende, von der Mündung einige Millimeter abgehobene Flamme mit kleinem, weissglühendem Kegel an der Basis und grossem blauem Mantel.

2. Durch Luftzusatz entleuchtete Kohlensuboxydflammen erlöschen sofort in trockener Luft. Kohlenoxydflammen brauchen zum Weiterbrennen einen um so stärkeren Zusatz von Kohlensuboxyd je trockener die Verbrennungsluft ist.

3. In der trockenen Kohlensuboxydflamme stellt sich weitgehend das *Boudouard'sche* Gleichgewicht ein, durch das Kohlenoxyd gebildet wird. Dieses entweicht aus dem weissglühenden Kegel und verbrennt im äusseren Mantel der Flamme. Durch verschiedene Versuche wird die schon früher von *Smithells* behauptete Tatsache erhärtet, dass vorerhitztes Kohlenoxydgas in trockener Luft nicht erlischt, sondern weiterbrennt.

4. Eine Kohlensuboxydflamme strahlt in feuchter Luft fast doppelt so stark wie in trockener.

5. Die Zündgrenzen von Kohlensuboxyd-Luftgemischen liegen bei 490 mm Hg Gesamtdruck:

im trockenen System	zwischen	16	bis	31	Volumen	%C ₃ O ₂
im feuchten	„	„	6	„	30	„

Trockene Mischungen unterhalb von 16% C₃O₂ sind unfähig, eine Flamme fortzupflanzen, explodieren aber nach Zusatz von etwas Wasser äusserst heftig.

6. Überblickt man alle Beobachtungen, so kommt man zu dem Ergebnis, dass Kohlensuboxyd in trockener Luft immer dann weiterbrennt, wenn primär Kohlenstoff abgeschieden wird. Dessen Oxydation unterliegt offenbar keiner Wasserdampfkatalyse, und die dabei auftretende Wärmetönung heizt das entstandene Kohlenoxyd so weit vor, dass es in trockener Luft weiterbrennt. Damit dieser Mechanismus wirksam wird, muss aber der Kohlenstoff in der Basis der Flamme und nicht erst in ihrer Spitze abgeschieden werden.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.