

Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge

(I. Mittheilung)

von

F. Emich.

(Mit 6 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1896.)

Vor etwa einem Jahre explodirte mir ein aus Glas gefertigter Diffusionsapparat, welcher mit einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff gefüllt war, als beim Auseinandernehmen zufällig ein Quecksilberstrahl ins Innere trat. Offenbar war das flüssige Metall durch die Reibung an den Gefäßwänden elektrisch geworden und ein zwischen zwei Kügelchen überspringender Funke hatte die Entzündung bewirkt.

Der Unfall gab Veranlassung, dass Versuche darüber angestellt wurden, ob es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen möglich sei, Mischungen von der angeführten Zusammensetzung in Glasgefäßen durch Schütteln mit Quecksilber sicher zu entzünden. Dabei hat sich herausgestellt, dass man z. B. chlorcalciumtrockenes Knallgas in der Regel zur Explosion bringen kann, wenn man es in einer etwa 30 *cm* langen und $1-1\frac{1}{2}$ *cm* weiten Glasröhre mit circa 1 *cm*³ Quecksilber kräftig schüttelt. Zum Gelingen des Versuches ist es wünschenswerth, dass die Röhre eine Spur Fett enthalte, wie dies z. B. der Fall ist, wenn ihre Enden mit gefetteten Hähnen versehen sind. Die mit anderen Wasserstoff-Sauerstoffmischungen angestellten Versuche haben als bemerkenswerthes Resultat nur ergeben, dass sauerstoffreiche Gemische

leicht, wasserstoffreiche aber schwer entzündlich sind; dies steht im Einklang mit später zu Besprechendem.

Wurden die Schüttelversuche im Dunkeln vorgenommen, so sah man die auf diese Art bekanntlich leicht zu erhaltenden Fünkchen¹ meist in ungeheurer Zahl, bevor die Entzündung vor sich ging. So wurde in augenfälliger Weise klar, dass sehr kleine Funken unter Umständen ein entzündliches Gasgemisch überhaupt nicht zur Verpuffung bringen können; dadurch ergab sich die Anregung zu den Versuchen, über welche im Folgenden berichtet werden soll, indem ich mir die Aufgabe stellte, unter verschiedenen Bedingungen die kürzeste Länge der jeweilig zündenden Funken zu ermitteln. Es hat sich dabei herausgestellt, dass diese Funkenlängen je nach der Beschaffenheit der Elektroden sehr verschieden sind.

Die Ausbreitung der Entzündung innerhalb einer explosiven Gasmasse ist eben nur möglich, wenn die längs des Funkens auftretende Flamme durch den abkühlenden Einfluss der benachbarten Flächen nicht zum Verlöschen gebracht wird.² Verwendet man sehr kleine, stark gekrümmte

¹ Herr Prof. Dr. K. B. Hofmann machte mich darauf aufmerksam, dass Scheele wohl der Erste gewesen sein dürfte, welcher die bei der Reibung von Glas mit Quecksilber auftretenden Funken beobachtet hat, denn er sage in seinen »Laboratoriumsaufzeichnungen«: »Wenn man vorher etwas Quecksilber darein« (d. h. in ein Glas) »gelegt hat und nachher wohl dicht macht« (also zuschmilzt), »so gibt das Quecksilber im Finstern, wenn es geschüttelt wird, ein Licht von sich wie kleine Sterne«.

² Die Verhältnisse liegen hier anscheinend genau so wie etwa bei der Davy'schen Lampe oder wie bei den Capillaren der Victor Meyer'schen Knallgas-»Kugeln«. — Wenn diese Auffassung richtig ist, so soll die äusserste Schichte eines explodirenden Gasgemisches immer dann unverbrannt bleiben, wenn die Temperatur der Gefässwand wesentlich unter der Entzündungstemperatur liegt. Ich habe Versuche, welche die Richtigkeit dieses Satzes bestätigen sollten, mit sehr reinem Knallgas ausgeführt und in der That nach der Explosion unverbrannte Reste eines entzündlichen Gases sicher nachweisen können. Da ich aber nicht bestimmt behaupten kann, ob dieselben ihre Existenz der abkühlenden Wirkung der Gefässwände (oder vielleicht einer Dissoziationserscheinung?) verdanken, so bringe ich die Mittheilung mit aller Reserve und unterlasse auch die Beschreibung der experimentellen Einzelheiten.

Elektroden (Spitzen), so ist demgemäss die Länge des kürzesten zündenden Funkens eine ausserordentlich geringe. Wird die Krümmung der Elektrodenflächen verringert, so nimmt die Funkenlänge vorerst zu. Bei relativ sehr grossen und ebenen Elektrodenflächen verschwindet der Einfluss ihrer Grösse aber, und es kommt für die Frage, ob eine Entzündung erfolgen kann, nur die Dicke der Gasschichte in Betracht, so lange die äusseren Umstände (Druck und Temperatur) und die chemische Zusammensetzung der Gasmischung unverändert bleiben.

Die vorliegende Untersuchung bringt die experimentellen Belege für die Richtigkeit des Gesagten und zeigt überdies, welchen Einfluss bei Anwendung von Elektroden bestimmter Gestalt die eben erwähnten Umstände — Druck, Temperatur und Zusammensetzung — auf die Entzündlichkeit dünner Gasschichten ausüben.

Beschreibung des Apparates.

Die explosive Gasmischung wird, falls sie aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, in den beiden elektrolytischen Zellen *A* und *B* (Fig. 1) erzeugt, welche in einem als Luftbad dienenden, mit schlecht leitender Hülle umgebenen Becherglas *C* eingehängt sind. *A* liefert reines Knallgas, *B* je nach der Stromrichtung entweder Wasserstoff oder Sauerstoff. *E* stellt eine Accumulatorenatterie vor, *W* und *W*₁ sind regulirbare Widerstände, welche Mischungsverhältniss und Geschwindigkeit des Gasstromes bestimmen. Die bei *D* zusammentretenden Gase gelangen zunächst in den Trockenapparat *G*. Derselbe besteht aus einem circa 40 *cm* langen, 1½ *cm* weiten Glasrohr, das zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und auch Porzellanschrot oder dergl. enthalten kann. Das Trockenmittel lässt sich, wenn es verdünnt geworden ist, in nahegelegender Weise erneuern.

Der getrocknete Gasstrom gelangt in den in Fig. 2 gezeichneten Theil des Apparates, in welchem die Entzündlichkeit bestimmt wird. Hiezu dient in erster Linie die Explosionsröhre *MN*, welche etwa 15 *cm* Länge, 6 *mm* Weite hat, im mittleren Theil zwei zur Einführung der Elektroden bestimmte Rohransätze *e* und *e*₁ besitzt und mittelst Siegellack in die

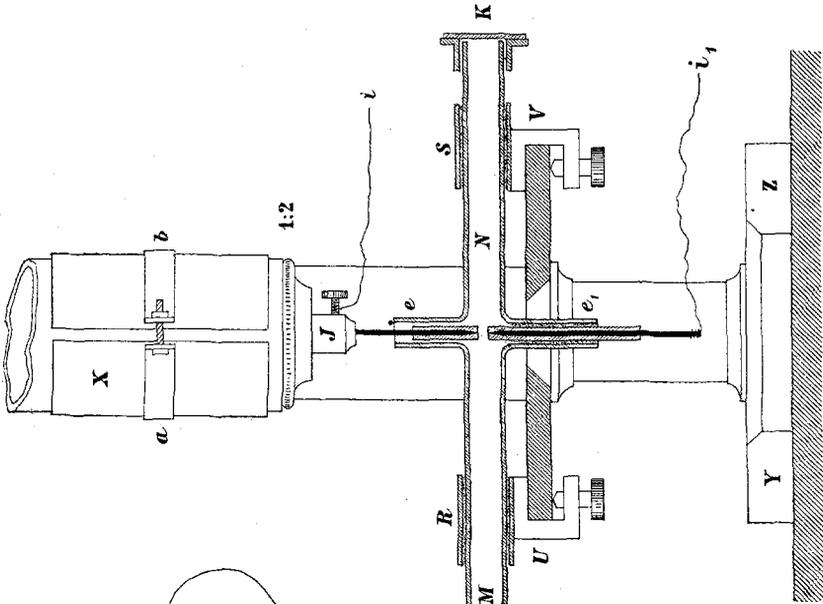


Fig. 2.

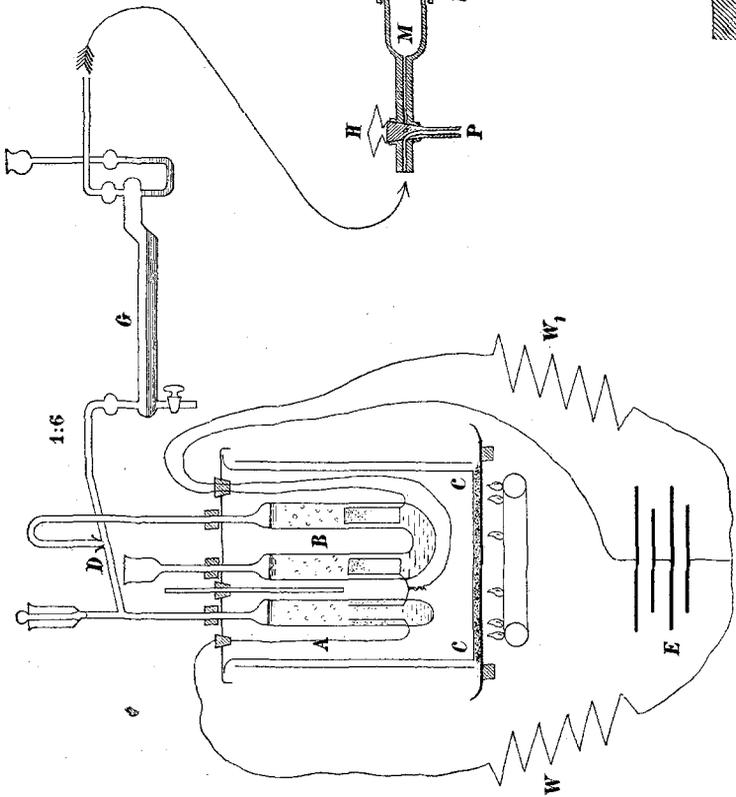


Fig. 1.

Metallröhren R und S eingekittet ist, die mit Hilfe der Klemmen U und V an den Objecttisch des Mikroskopstativs XYZ angeschraubt sind. In die Objectivöffnung des Tubus ist eine Klemmschraube J eingesetzt, welche die obere (bewegliche) Elektrode trägt, die durch eine (in der Figur weggelassene) Stopfbüchse in die Explosionsröhre eintritt. Die Drähte i und i_1 führen zum Inductionsapparat.

Die Mikrometerschraube des Stativs ist mit einem hunderttheiligen Kreis versehen, wodurch eine genaue Bestimmung der Elektrodenentfernung möglich gemacht wird.

Das rechte Ende des Explosionsrohres lässt sich durch eine auf eine angekittete Fassung aufgeschliffene Platte K luftdicht abschliessen.

Zur Einstellung des Funkenmikrometers wurde die Mikrometerschraube auf 0 gedreht, der Tubus mit möglichster Sorgfalt bis zur Berührung der Elektroden eingeschoben und durch die Arretirungsvorrichtung ab fixirt.¹

Sollte eine Versuchsreihe beginnen, so wurde zuerst etwa 24 Stunden lang Knallgas durch den Apparat geleitet, wobei die Platte K derart gestellt war, dass der Gasstrom nur durch eine sehr kleine Öffnung ins Freie treten konnte.²

Um den Entzündungsversuch auszuführen, wurde zunächst K derart verschoben, dass kein Gas mehr ausströmen konnte, und der Hahn H um 90° gedreht. Hierauf wurde die Mikrometerschraube in Bewegung gesetzt und bei jeder der unten angegebenen Stellungen eine Anzahl, z. B. drei, Funken überspringen gelassen, indem man den Neef'schen Hammer des Inductoriums so oft als nöthig an die Contactstelle andrückte. War durch einen Versuch die beiläufige Länge des kürzesten zündenden Funkens ermittelt worden, so begann man selbstverständlich bei dem folgenden nicht mehr beim Theilstrich 1, sondern nur bei einer Elektrodenentfernung, bei welcher sicher keine Entzündung erfolgte. Versuche, bei denen die Explosion

¹ Bei den später unter I und II beschriebenen Elektroden konnte der Moment ihrer Berührung mit Hilfe eines ein Galvanometer enthaltenden Stromkreises leicht genau bestimmt werden.

² Eine einfache Vorrichtung ermöglichte es, die Platte K rasch und sicher in diese Stellung zu bringen.

beim ersten Funken eintrat, wurden natürlich nicht berücksichtigt.

Die Drehung der Mikrometerschraube geschah bis zum Theilstrich 100 (einmalige Umdrehung = 0.3414 mm) in Absätzen von je 1 Einheit,

zwischen 100 und 150 in Absätzen von circa 2—3 Einheiten,

zwischen 150 und 200 in Absätzen von circa 5 Einheiten und darüber hinaus in Absätzen von circa 10 Einheiten.

Bezüglich der Zeit, welche erforderlich war, um die Luft (oder die Verbrennungsproducte) durch das strömende Knallgas zu verdrängen, genüge die Angabe, dass die mit dem Apparat erreichbare Genauigkeit nicht alterirt wurde, wenn man alle 20—30 Minuten eine Verpuffung machte. Die Geschwindigkeit des Gasstromes variirte etwa zwischen 10 und 20 cm^3 in der Minute. Alle Versuche wurden in einem Gasanalysenzimmer, dessen Temperatur nur sehr geringe Schwankungen zeigte, ausgeführt.

Gestalt der Elektroden.

Die zur Verwendung gelangenden Elektroden waren von dreierlei Gestalt:

I. Zuerst benützte ich 1 mm starke Drähte, welche mit Hilfe einer Schleifmaschine (die mir von meinem Collegen Herrn Prof. M. Kraft gütigst zur Verfügung gestellt wurde) derart zugerichtet worden waren, dass der Funke zwischen einer polirten halbkugeligen und einer polirten ebenen Fläche überspringen musste. Es gelangten Drähte aus Platin, Aluminium, Silber und Gold zur Anwendung. Constante Resultate waren indess nicht zu erzielen, wie z. B. daraus hervorgeht, dass bei Benützung eines Paares von Platinelektroden unter im Übrigen ganz gleichen Verhältnissen als Längen für die das Knallgas entzündenden kürzesten Funken die Zahlen

19, 17, 9, 14, 6, 7, 9, 15¹

erhalten wurden.

¹ 1 Einheit immer = 0.003414 mm .

Das Elektrodenmetall schien übrigens ohne Einfluss auf die Entzündlichkeit zu sein.

II. Später angewandte Elektroden bestanden aus Π förmigen Platindrahtbügeln, welche an 3 *mm* starken Kupferdrähten angelöthet waren. Diese Elektrodenform bietet den Vortheil, dass sie ohne mühsame Schleifoperationen hergestellt werden

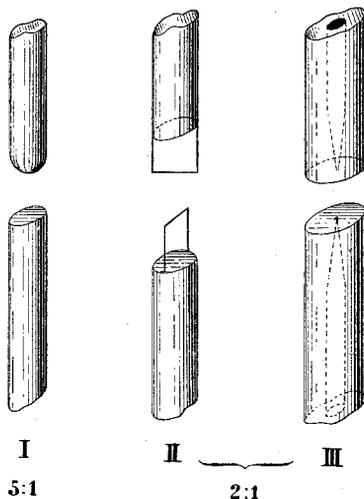


Fig. 3.

kann und Fehler zufolge ungleicher Centrirung nicht aufkommen lässt. Die Bügel wurden einander, wie aus der Abbildung ersichtlich, derart gegenübergestellt, dass die horizontalen Theile annähernd senkrecht aufeinander standen.

Einige der gewonnenen Resultate sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.¹

Dicke der Platindrahtbügel	Länge des kleinsten zündenden Funkens
0·1 <i>mm</i>	3, 4, 3, 4, 3, 4
0·3	5, 10, 7, 10, 12
0·6	15, 15, 10, 16, 19

¹ Bezüglich der Versuche ist noch zu bemerken, dass der angewandte Apparat sich in einigen Details von dem früher beschriebenen unterschied, insbesondere durchströmte das Knallgas die Explosionsröhre continuirlich.

Wenn auch die Constanz dieser Zahlen eine ziemlich unbefriedigende ist, so geht aus der Übersicht doch zweifellos hervor, dass der eingangs erwähnte Zusammenhang zwischen der Gestalt der Elektroden und der Funkenlänge besteht.

Der Grund, weshalb die Resultate so schwankende waren, liess sich bei mikroskopischer Betrachtung des Funkenstromes (in einer mit Spiegelglasfenster versehenen Explosionsröhre) unschwer erkennen. Der Funke war unter den obwaltenden Umständen eben eine Erscheinung, welche von Augenblick zu Augenblick wechselte; er wich von der geraden Linie einmal nach rechts, einmal nach links ab, auch wurden ab und zu glühende Metalltheile in die Gasmasse geschleudert.

III. Alle Unregelmässigkeiten in den Resultaten liessen sich mit Hilfe der von Wollaston angegebenen Elektrodenart vermeiden, bei welcher dem Funken eine bestimmte Bahn vorgeschrieben ist. Diese Elektroden verfertigte ich aus zugespitzten Platin- oder Aluminiumdrähten von 1 *mm* Dicke, welche bis zur Spitze von capillaren Glasröhren mit eben geschliffenen Enden umgeben waren. Über die damit erzielten Resultate geben die unten angeführten Zahlenreihen Aufschluss; vorläufig soll nur darauf hingewiesen werden, dass der Durchmesser der Glasröhren von keinem bedeutenden Einfluss auf die Länge der kürzesten zündenden Funken ist. So wurden in drei verschiedenen Apparaten mit Elektroden von den folgenden Durchmessern die nachstehenden Resultate (von denen das unter *B* angeführte das Mittel von über 30 Versuchen darstellt) gewonnen:

Elektrode.....	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Durchmesser in Millimetern...	2·0	2·7	5·5
Funkenlänge	56	63	65

A und *C* enthielten Platin-, *B* Aluminiumdrähte.

d. h. auch während des Überspringens der Funken. Um das Eindringen der Flamme in die elektrolytische Zelle zu verhindern, war das Rohr *HM* mit dünnem Silberdraht ausgefüllt.

Bei diesen Elektroden sind die Längen der kürzesten zündenden Funken im Wesentlichen identisch mit der Dicke jener Gasschichte, in welcher sich die Entzündung eben noch fortzupflanzen vermag. Mit Rücksicht auf die bereits angegebene Ganghöhe der Mikrometerschraube kann diese Schichtendicke für reines Knallgas unter Normalbedingungen entsprechend dem mit den Elektroden *C* erhaltenen Werthe zu

0·22 Millimeter

angegeben werden.

Sämmtliche im Folgenden beschriebenen Versuche sind mit Elektroden dieser Art ausgeführt worden; für die grosse Mehrzahl hat die mit *B* bezeichnete Aluminiumelektrode Verwendung gefunden.

Einfluss des Druckes.

Um Knallgasmischungen unter verschiedenen Drucken zur Anwendung bringen zu können, verband ich die Bohrung *P* des Hahnes *H* mittelst eines mit Quecksilberdichtung versehenen Glasschliffes mit einer Rohrleitung, welche zuerst zu einem Barometer, dann zu einer Wasserluftpumpe führte. Hatte das Knallgas die Luft im Explosionsrohr verdrängt, so wurde nach dem Verschieben der Platte *K* der Hahn *H* zuerst derart gedreht (Stellung *A*), dass das Knallgas durch die Pumpe entweichen musste. Nach einiger Zeit wurde *H* um 90° gewendet, hierauf die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, um zunächst das in der Rohrleitung befindliche Knallgas annähernd auf den gewünschten Grad zu verdünnen und endlich (nach dem Abstellen der Pumpe) *H* mit Vorsicht derart gedreht, dass sich das Knallgas im Explosionsrohr (dessen Volumen im Vergleich zu dem der Rohrleitung klein war) entsprechend verdünnte. Nun wurde der Stand des Barometers abgelesen, *H* in die Stellung *A* gebracht und die Entzündlichkeit, beziehungsweise Minimalfunkenlänge, in bekannter Weise ermittelt.

Die folgenden Resultate sind mit den Elektroden *B* und mit reinem Knallgase gewonnen worden.

Druck		Elektroden- abstand	Product
in Millim. Hg	relativ		
730	100	62 ¹	6200
633	86·7	76	6589
616	84·3	77	6490
541	74·0	90	6660
485	66·4	100	6640
429	58·8	116	6821
384	52·5	131	6878
345	47·3	149	7048
306	41·7	174	7156
284	38·9	185	7196
242	33·1	221	7315
203	27·8	280	7784
176	24·1	328	7905
156	21·4	420	8998

Eine kleine Versuchsreihe wurde auch mit dem (wie später gezeigt werden soll, am leichtesten entzündlichen) Gemisch gleicher Raumtheile Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt, welches in dem oben beschriebenen Apparat leicht in ganz constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, wenn man durch beide elektrolytischen Zellen einen einzigen Strom schickt. Für die Versuche dienten die Elektroden C.

Druck		Elektroden- abstand	Product
in Millim. Hg	relativ		
730	100	56	5600
580	79	70	5530
495	68	81	5508
380	52	109	5668
295	40	148	5920
211	29	225	6525

¹ Mittel aus 63, 61, 63, 62, 61, 62, 63.

Wir sehen, dass Druck und Funkenlänge im umgekehrten Verhältnisse stehen. Nennt man den reciproken Werth der letzteren die »Entzündlichkeit«, so sind Druck (oder Concentration) und Entzündlichkeit annähernd proportional. Der Grad der Übereinstimmung ist aus der letzten Colonne zu entnehmen.

Es mag darauf hingewiesen werden, dass der Druck auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in weiten Röhren geringen Einfluss ausübt,¹ sowie, dass das Wärmeleitungsvermögen der Gase vom Drucke unabhängig ist.

Um den

Einfluss der Temperatur

kennen zu lernen, wurde der mittlere Theil des Explosionsrohres mit einem gläsernen, angeschmolzenen Mantel umgeben, durch welchen Dampf von bekannter Temperatur geleitet werden konnte. Die zuerst mit Aceton, dann mit Anilin angestellten Versuche zeigten, dass eine Steigerung der Temperatur um 50—150° C. einen sehr geringen Einfluss auf die Entzündlichkeit ausübte: die Abweichungen waren kaum grösser als die Versuchsfehler. Aus diesem Grunde musste ich auf die Gewinnung einer Versuchsreihe, welche eine grössere Anzahl von Temperaturen umfasst hätte, verzichten und mich mit Beobachtungen begnügen, welche — bei möglichst hoher Temperatur angestellt — wenigstens sicher entscheiden konnten, ob und in welchem Sinne sich der gedachte Einfluss nachweisen liess. Da es von besonderem Interesse schien, eine Temperatur zu wählen, für welche eine (wenn auch sehr langsame!) Wasserbildung im Knallgas experimentell nachgewiesen ist,² da ferner die Construction des Apparates in Bezug auf die zu wählenden Heizflüssigkeiten wenig Spielraum gewährte, so wurden die Versuche bei der Temperatur des siedenden Vaselins (380°, bei meinem Präparate) angestellt. Die Erhitzung geschah, nebenbei bemerkt, nicht durch Einleiten des Dampfes

¹ Dixon, B. d. D. ch. G. 1893, 4, 438.

² V. Meyer und Raum, B. d. D. ch. G. 28, 3, 2804.

in den oben erwähnten Mantel, sondern dadurch, dass daselbst befindliches Vaseline mit Hilfe einer durch einen Strom erhitzten Drahtschlinge zum Sieden gebracht wurde. Vor jedem Entzündungsversuch stellte ich die Mikrometerschraube auf 0 und näherte die Elektroden (es gelangten die mit *A* bezeichneten zur Verwendung) bis zur Berührung. Dadurch vergrösserten sich zwar die Differenzen zwischen den einzelnen Ablesungen, hingegen verminderten sich die Fehler, welche durch die ungleiche Ausdehnung der Theile des Apparates hervorgerufen werden konnten.

Die Resultate der Versuche waren die folgenden:

		Mittel
1. Entzündung bei gewöhnlicher		
Temperatur	55, 56, 54, 58, 55	56
2. Entzündung bei 380°	62, 65, 65, 63, 62	63
3. Entzündung bei gewöhnlicher		
Temperatur	56, 56, 57	56

Aus diesen Zahlen geht zweifellos hervor, dass die Entzündlichkeit dünner Knallgasschichten mit steigender Temperatur abnimmt.

Es soll wieder bemerkt werden, dass das Wärmeleitungsvermögen der Gase unter derselben Bedingung langsam zunimmt.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung.

Die Versuche haben sich bisher auf Mischungen von Sauerstoff mit Wasserstoff, von Knallgas mit Stickstoff und von Knallgas mit Kohlendioxyd erstreckt.

Um die Zusammensetzung der Wasserstoff-Sauerstoffmischungen, deren Darstellung in bereits bekannter Weise erfolgte, zu ermitteln, entnahm ich unmittelbar nach der Füllung des Explosionsrohres unter geeigneten Vorsichtsmassregeln Proben der Gas Mischung bei der Bohrung *P* und analysirte dieselben mit Hilfe eines mit einem Wassermantel versehenen Hofmann'schen Vorlesungsseudiometers. Die mit diesem Apparat erreichbare Genauigkeit genügte für den vorliegenden

Zweck, da Schwankungen in der Zusammensetzung, welche ein halbes Volumprocent nicht wesentlich überstiegen, auf die Entzündlichkeit keinen erheblichen Einfluss hatten.

Der zu den Versuchen dienende Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Chlorammonium erzeugt und im Glasgasometer über Wasser aufgefangen. Zur Reinigung wurde er unmittelbar vor dem zwischen *G* und *H* erfolgenden Eintritt in den Knallgasstrom der Reihe nach über Chlorcalcium, Ätzkali, glühendes, theilweise oxydirtes Kupfer und Chlorcalcium geleitet.

Um dem innerhalb ziemlich enger Grenzen constanten Knallgasstrom einen ebenso gleichmässigen Stickstoffstrom zuführen zu können, waren zwei Vorsichtsmassregeln nöthig

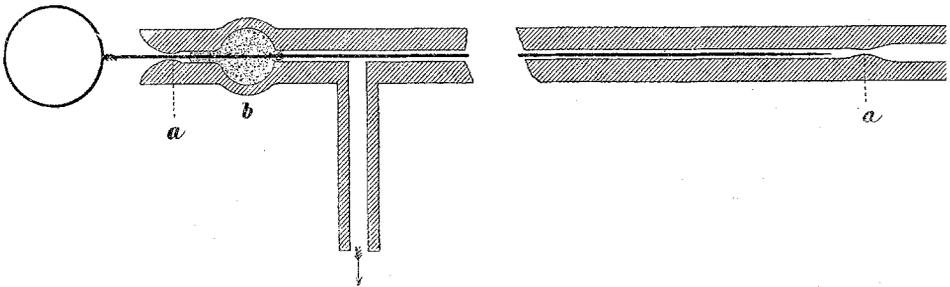


Fig. 4.

Zunächst musste der Stickstoff im Gasometer unter constantem Druck erhalten werden, was dadurch erreicht wurde, dass ich an Stelle des üblichen Wasserreservoirs ein verschiebbares Niveauröhr anbrachte, welches in constanter Entfernung vom unteren Wasserspiegel erhalten wurde. Die Druckhöhe betrug etwa 60 *cm* Wasser. Ferner durfte zur Regulirung der Geschwindigkeit des Stickstoffstromes kein gewöhnlicher Quetsch- oder Glashahn verwendet werden. Ich benützte vielmehr zu diesem Zwecke eine einfache Vorrichtung, welche aus einem circa 30 *cm* langen und 0·45 *mm* weiten Capillarrohr bestand, in das ein sein Lumen nahezu ausfüllender zugespitzter Platindraht eingeschoben werden konnte. An den mit *a* bezeichneten Stellen ist das Rohr ein wenig verengt; als Stopfbüchse dient der die Erweiterung *b* ausfüllende Quecksilbertropfen. Die

Dimensionen des Apparatchens wurden derart gewählt, dass bei ganz eingeschobenem Draht etwa 2, bei nahezu herausgezogenem Draht etwa 30 cm^3 in der Minute passirten. Die Vorrichtung soll »Capillarventil« genannt werden.

Die Zusammensetzung der Gasmischung wurde entweder in der früher angegebenen Weise ermittelt, oder es wurden die Mengen Stickstoff und Knallgas für sich bestimmt, welche in bestimmter Zeit, z. B. in 5 Minuten, in die Explosionsröhre gelangten. Zu diesem Behufe verband ich *P* mit einer von einem Wassermantel umgebenen Gasbürette, welche mit passenden Hähnen derart ausgerüstet war, dass der in sie eintretende Gasstrom in einem bestimmten Augenblick in und ausser Function gesetzt werden konnte und welche mit einem Wassermanometer in Verbindung stand, damit sich Druckschwankungen während der Füllung nach Möglichkeit vermeiden liessen.¹

In gleicher Art wurden die mit dem Knallgas-Kohlensäuregemisch ausgeführten Versuche angestellt. Das Gas wurde im Kipp'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure gewonnen und durch Überleiten über Natriumhydrocarbonat, Chlorcalcium, glühendes, theilweise oxydirtes Kupfer und Chlorcalcium gereinigt.²

An der Einstellung des Funkenmikrometers wurde während der ganzen Versuchsreihe nichts geändert.

a) Mischungen von Wasserstoff mit Sauerstoff.

Die gewonnenen Resultate sind in folgender Übersicht zusammengestellt.

¹ Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass man sich durch Controlanalysen von der Zuverlässigkeit derartiger Bestimmungen überzeugt hatte, bevor man sie in Anwendung brachte.

² An der zur Geschwindigkeitsbestimmung dienenden Gasbürette musste bei diesen Versuchen eine einfache Abänderung angebracht werden, welche das Zusammenkommen der Kohlensäure mit dem Sperrwasser verhinderte. Ich mass nämlich nicht die Kohlensäure direct, sondern das Luftquantum, welches sie aus einem neben der Bürette in demselben Wassermantel befindlichen verticalen Rohre verdrängte.

Knallgas + Sauerstoff				Knallgas + Wasserstoff			
Volumverhältniss von Wasser- : Sauer- stoff : stoff		Partial- druck des Knall- gases	Elek- troden- abstand	Volumverhältniss von Wasser- : Sauer- stoff : stoff		Partial- druck des Knall- gases	Elek- troden- abstand
12·4	87·6	18·6	153	66·7	33·3	100·0	63·5 ¹
17·5	82·5	26·8	106	68·4	31·6	94·8	67
18·7	81·3	28	98	68·8	31·2	93·7	68
21·9	78·1	32·8	85	69·6	30·4	91·4	72
22·9	77·1	34·2	82	70·8	29·2	87·7	74
31·5	68·5	47·2	60	71·6	28·4	85·4	78
38·3	61·7	57·5	54	72·0	28·0	83·3	80
43·0	57·0	64·5	51	74·3	25·8	77·2	87
48·8	51·2	73	48	77·4	22·6	67·9	108
54·7	45·3	82·2	49	82·0	18·0	54·0	152
56·9	43·1	85·3	50	85·7	14·3	42·9	225
58·9	41·1	87·7	51	88·7	11·3	34·0	335
61·3	38·7	91·7	54				
62·6	37·4	93·9	57				
64·0	36·0	95·9	59				
64·4	35·6	96·6	60				
66·7	33·3	100·0	63·5 ¹				

Aus diesen Zahlen ist zu entnehmen, dass der Einfluss, welcher durch die Verdünnung des Knallgases mit einem seiner Bestandtheile hervorgebracht wird, je nach der Natur des letzteren ein gänzlich verschiedener ist: Der Zusatz von Wasserstoff bewirkt eine Verringerung der Entzündlichkeit, welche derjenigen ähnlich ist, die durch eine Verminderung des Druckes zu Stande kommt. Die Beimengung von Sauerstoff hingegen erhöht zunächst die Entzündlichkeit, und zwar so lange, bis das Volumverhältniss von 1:1 erreicht ist; eine weitere Verdünnung bewirkt dann ebenfalls eine Abnahme der Entzündlichkeit.

¹ Mittel von 64, 63, 63, 64, 63, 63, 64.

Diese Verhältnisse werden besonders anschaulich, wenn man die in der Tabelle enthaltenen Zahlen zur Construction der nebenstehenden Curve benützt, wobei auf der Abscissenaxe die procentische Zusammensetzung, auf der Ordinatenaxe die Elektrodendistanz aufgetragen wurde. Verlegt man die Abscissenaxe nach AB , so erscheinen die symmetrisch zu C gezeichneten Ordinaten (z. B. y und y_1) links ziemlich genau halb so gross wie rechts, d. h.: Verdünnt man die aus

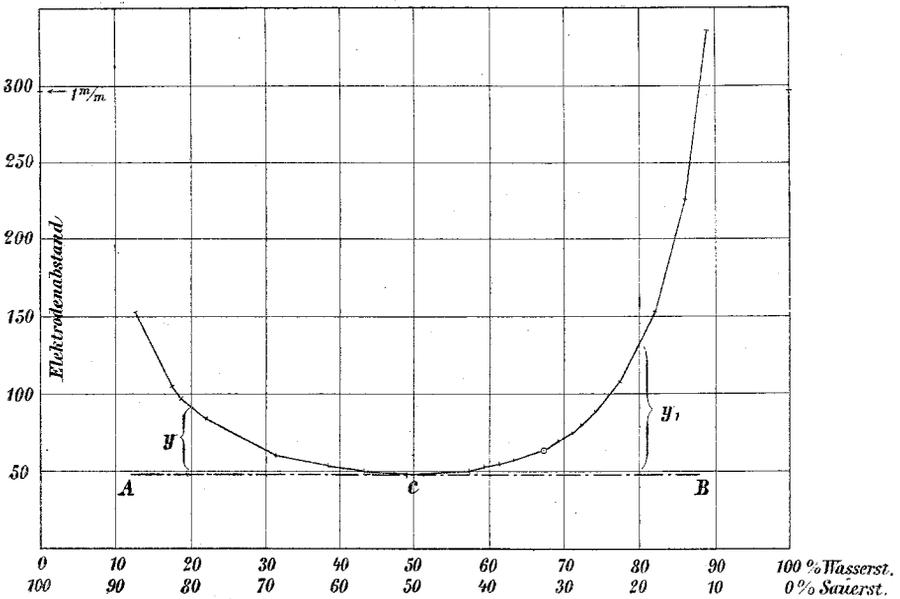


Fig. 5.

gleichen Raumtheilen bestehende Mischung einmal mit Sauerstoff, ein andermal mit demselben Volumen Wasserstoff, so stehen die Zunahmen der erforderlichen kleinsten Funkenlängen im Verhältnisse von 1 : 2.

Worin die, wie ich glaube, höchst bemerkenswerthe Thatsache, dass die Mischung gleicher Raumtheile in dünnster Schichte entzündlich ist, ihren Grund hat, kann meiner Meinung nach gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit angegeben werden, doch möchte ich die Vermuthung aussprechen, dass zunächst

zwei Hypothesen in Betracht zu ziehen wären, je nachdem man die Eigenschaften der Bestandtheile oder die Natur des Verbrennungsproductes als bestimmend für den Verlauf des Phänomens ansieht. Im ersteren Falle könnte z. B. der Umstand in Erwägung gezogen werden, dass in der erwähnten Mischung die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen den Wasserstoff- und Sauerstofftheilchen grösser ist als wie in jedem anderen Gemenge der beiden Gase, wie aus einer Rechnung hervorgeht, welche Herr Dr. Michael Radaković gütigst angestellt hat, im letzteren Falle müsste man annehmen, dass bei der Verbrennung dünner Schichten von Wasserstoff-Sauerstoffmischungen Wasserstoffhyperoxyd als primäres Reactionsproduct gebildet wird — eine Voraussetzung, welche z. B. mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Schuller¹ und die bekannten Hypothesen Traube's über die Verbrennungsvorgänge kaum etwas Befremdendes an sich hätte.

Die Entscheidung über diese Fragen wird sich hoffentlich beim Studium anderer explosiver Gasmischungen ergeben.

Es ist naheliegend, mit Rücksicht auf das früher Gesagte statt des Partialdruckes des Knallgases den der Mischung gleicher Raumtheile einzuführen; ich habe derlei Zusammenstellungen selbstverständlich gemacht, unterlasse aber ihre Anführung, weil es mir bisher nicht möglich war, ausser dem schon Erwähnten weitere allgemeine Gesichtspunkte abzuleiten.

Es möge noch bemerkt werden, dass nach Dixon² die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in (weiten) Röhren durch Verdünnung des Knallgases mit Wasserstoff vergrössert wird.

b) Mischungen von Knallgas mit Stickstoff oder Kohlendioxyd.

Die nach den bereits geschilderten Methoden gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

¹ Wiedemann's Annalen (2), 15, 292 (1882).

² Zeitschr. für physik. Chemie, IX, 313.

Knallgas + Stickstoff			Knallgas + Kohlensäure		
Raumtheile Stickstoff auf 100 Theile Knallgas	Partialdruck des Knallgases	Elektrodenabstand	Raumtheile Kohlensäure auf 100 Theile Knallgas	Partialdruck des Knallgases	Elektrodenabstand
0	100	61	0	100	63
15	87	67	15	87·0	69
31	76·3	78	32	74·2	81
46	68·4	86	61	62·0	106
47	68·0	86	96	51·0	145
72	58·1	105	128	43·9	172
102	49·4	128	153	39·5	202
102	49·4	127	168	37·3	238
163	38·0	195	192	34·2	270
164	37·9	190	219	31·3	387
174	36·4	202			
174	36·4	210			
180	35·7	223			
250	28·6	370			

Um diese Daten in übersichtlicher Weise darzustellen, wurden die Curven gezeichnet, welche in nebenstehender Figur zu sehen sind. Hiebei benützte ich die Partialdrucke des Knallgases als Abscissen, die Elektrodendistanzen als Ordinaten. Die bei den Versuchsreihen »Einfluss des Druckes« und »Wasserstoff und Sauerstoff« gewonnenen Resultate sind ebenfalls mitberücksichtigt worden.

Aus der Curventafel ist zu entnehmen, dass die Verdünnung des Knallgases mit Stickstoff oder Kohlensäure der Hauptsache nach denselben Effect hervorbringt wie die absolute Verdünnung: Die Entzündlichkeit einer solchen Mischung hängt also im Wesentlichen vom Partialdruck des Knallgases ab.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man allerdings, dass der Zusatz von Stickstoff oder Kohlensäure zuerst die Entzündlichkeit in etwas geringerem Grade vermindert wie die

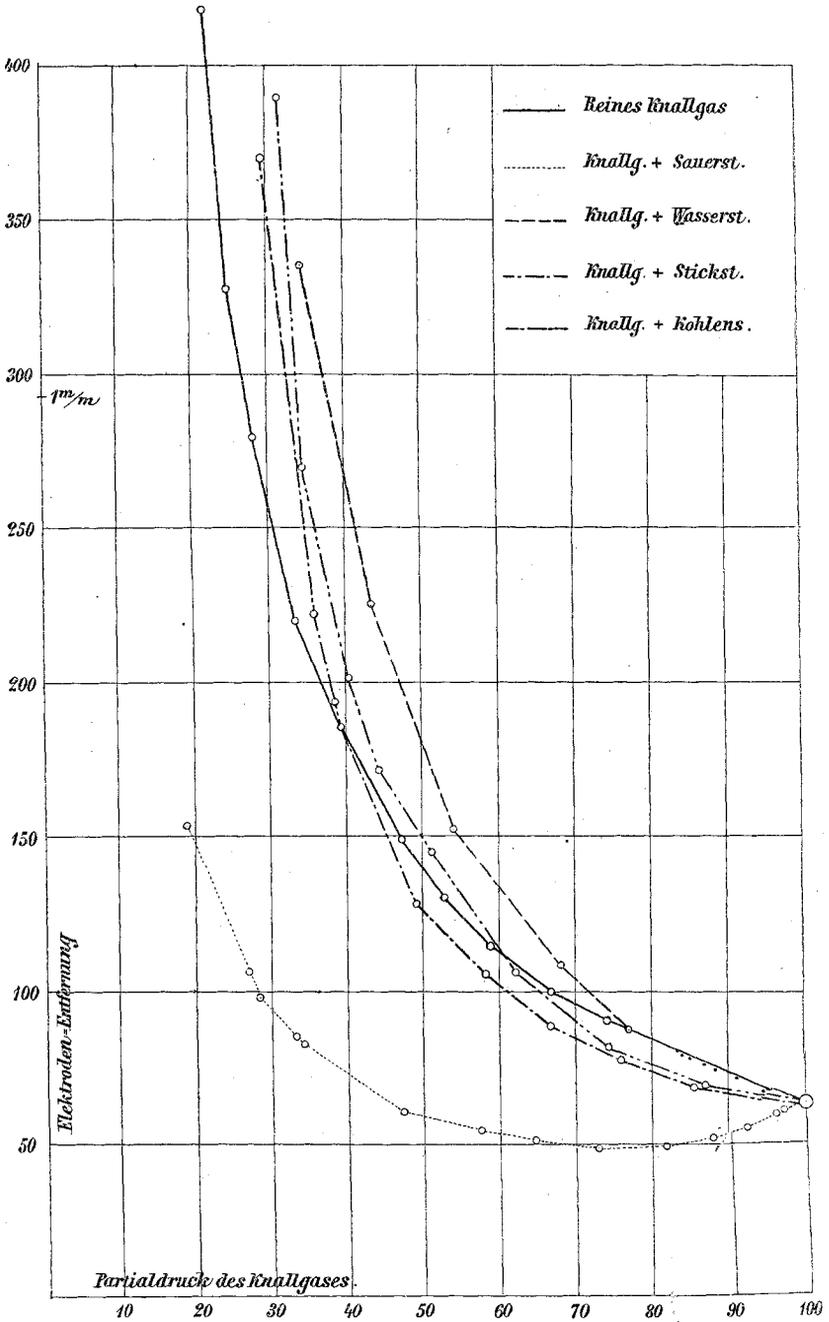


Fig. 6.

absolute Verdünnung, später aber den entgegengesetzten Effect hervorbringt.

Als nächstliegenden Grund für die erstere Erscheinung möchte ich die Thatsache anführen, dass das Wärmeleitungsvermögen des Knallgases durch die Verdünnung mit den indifferenten Gasen vermindert wird, während die Druckverminderung allein jene Constante nicht beeinflusst.

Zum Schlusse mögen noch einige Beobachtungen mitgetheilt werden, welche, obschon zur Arbeit gehörig, bisher passender Weise noch nicht Erwähnung finden konnten.

Es hat sich gezeigt, dass es in Bezug auf die Entzündlichkeit dünner Schichten einerlei ist, ob man das Knallgas im feuchten oder im getrockneten Zustand anwendet.

Die im Knallgas überspringenden Funken unterscheiden sich, wie zu erwarten war, im Aussehen von den an der Luft zu erhaltenden, indem sie mit einem rothen (statt violetten) Schein umgeben sind. Man kann sich hievon bei mikroskopischer Betrachtung des mit Hilfe eines Inductoriums erzeugten Funkenstromes leicht überzeugen. Besonders auffällig ist die Veränderung, welche der zuerst in der Luft erzeugte Funkenstrom in dem Augenblick aufweist, in welchem diese durch Knallgas verdrängt wird. Spectroskopische Beobachtungen sind bisher nicht angestellt worden.

Die Frage, ob die nicht zündenden Funken im Knallgas nachweisbare Mengen von Wasser erzeugen, muss bejaht werden. Der betreffende Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Ich brachte in eine mit fixen, einander sehr nahestehenden Elektroden der dritten Art (Al-Draht) und passenden Hähnen ausgestattete Glasröhre ein Tröpfchen (1 mg) einer 0·1procentigen Chlorcalciumlösung, welche zunächst durch Erwärmen im trockenen Luftstrome eingedampft wurde, füllte die Röhre dann mit getrocknetem Knallgas, überzeugte mich mit Hilfe des Mikroskops von der Intactheit des festen (krytallisirten) Chlorcalciums und verband die Elektroden mit dem Inductionsapparat. Nach 5—7 Minuten war die Chlorcalciumprobe zerflossen.

Ein überaus zierliches Phänomen habe ich beobachtet, als der Funkenstrom zwischen stark genäherten Platinelektroden der ersten Art in dem Strome einer Mischung von 5—6 Theilen Sauerstoff mit 1 Raumtheil Wasserstoff übersprang: Es zeigten sich nämlich in kurzer Zeit zahlreiche winzige Sternchen, welche, im Gase schwebend, allerlei Bewegungen vollführten und mitunter (im Finstern) den Inhalt der Explosionsröhre beinahe wie einen leuchtenden Nebel erscheinen liessen. Die kleineren Sterne waren nur unmittelbar nach dem Unterbrechen des Funkenstromes zu sehen, die grösseren erhielten sich vielleicht halbminutenlang. Offenbar bestehen sie aus Platinstäubchen, welche, von den Elektroden abgeschleudert, durch Contactwirkung eine örtliche Wasserbildung veranlassen, dadurch erhitzt werden, aber gleichzeitig ihre Wärme durch Leitung und Strahlung verlieren. Sie bilden einen sichtbaren Beweis für die starke Zerstäubung der Platinelektroden. Mit reinem Knallgase oder den wasserstoffreicheren Mischungen gelang das Experimentchen nicht.

Die Untersuchungen sollen, wie schon bemerkt, auf andere Gasmische ausge dehnt werden; hoffentlich wird es dann möglich sein, die Mehrzahl der gewonnenen Resultate von allgemeineren Gesichtspunkten aus zu überblicken.
