

# Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge

(II. Mittheilung)

von

**F. Emich.**

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

(Mit 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1898.)

Die vorliegende Mittheilung bildet die Fortsetzung einer im vorigen Jahre in diesen Berichten erschienenen Abhandlung,<sup>1</sup> worin gezeigt worden ist, wie die Dicke derjenigen Schichte eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches, in welcher sich die Entzündung eben noch fortpflanzen kann, von Druck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung abhängt.

Um den Einfluss der letzteren genauer kennen zu lernen und, wenn möglich, allgemeine Gesichtspunkte für den Verlauf des Phänomens aufzufinden, wurde die Untersuchung auf andere Gasgemische, nämlich auf die von

Chlor und Wasserstoff,  
Sumpfgas und Sauerstoff und  
Kohlenoxyd und Sauerstoff

ausgedehnt.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuche möge vorausgeschickt werden, dass im Wesentlichen die in der ersten Mittheilung beschriebenen, beziehungsweise analog gebaute

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 6, Sitzungsber. der kais. Akad., math.-naturw. Cl., 106, II. b.

Apparate zur Verwendung gelangten. Die Form der Explosionsröhre wurde nach und nach derart verändert, dass die zuletzt benützte einen Rauminhalt von nur wenigen Kubikcentimetern besass, was den Vortheil bietet, dass eine Zeit von 5—7 Minuten zur Verdrängung der Luft oder der Verbrennungsproducte vollkommen genügt, wenn der Strom der explosiven Gasmischung die seinerzeit angegebene Geschwindigkeit von 10—20  $cm^3$  per Minute besitzt.

Eine Vorstellung von der Gestalt, den Ausmessungen und der Anwendung der neuen Explosionsröhre wird man mit Hilfe der Abbildung (Fig. 1) leicht gewinnen, wenn ich bemerke, dass das Apparatchen ähnlich wie die Röhre  $MN^*$ <sup>1</sup> auf dem Mikroskopstativ  $XYZ^*$  befestigt war.  $\alpha$  ist die fixe,  $\beta$  die verschiebbare der Wollaston'schen Elektroden (zwischen welchen der zündende Funke überspringt); letztere bewegt sich in der Stopfbüchse  $\gamma\delta$ , die mittelst der Schrauben  $\epsilon$  und  $\varphi$  angezogen werden kann, erstere ist entweder in die Explosionsröhre eingeschmolzen oder mittelst Siegelacks darin befestigt. Die Hähne I und II sind natürlich während des Versuches geschlossen; Hahn II vertritt die bei den früheren (und theilweise auch bei den neuen) Versuchen verwendete Verschlussplatte  $K^*$ . Die später für die Entzündlichkeit des gewöhnlichen Knallgases anzugebenden, mit Hilfe dieser abgeänderten Explosionsröhre gefundenen Werthe zeigen, dass ihre Wirkungsweise, wie zu erwarten, mit der der früher angewandten übereinstimmt.

### 1. Mischungen von Chlor mit Wasserstoff.

Die Gemische von Chlor mit Wasserstoff wurden wie die von Wasserstoff mit Sauerstoff<sup>2</sup> in einem elektrolytischen Apparat (siehe die schematische Zeichnung Fig. 2) entwickelt. Als Elektrolyte dienten Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.148—1.100<sup>3</sup> und zehnfach verdünnte Schwefelsäure. Dem

<sup>1</sup> Die mit \* bezeichneten Buchstaben beziehen sich auf die Fig. 2, S. 9 der I. Mittheilung.

<sup>2</sup> S. 8 u. ff. der I. Mittheilung.

<sup>3</sup> Bunsen und Roscoe, Annalen der Physik und Chemie (1857), 176, 43 ff.

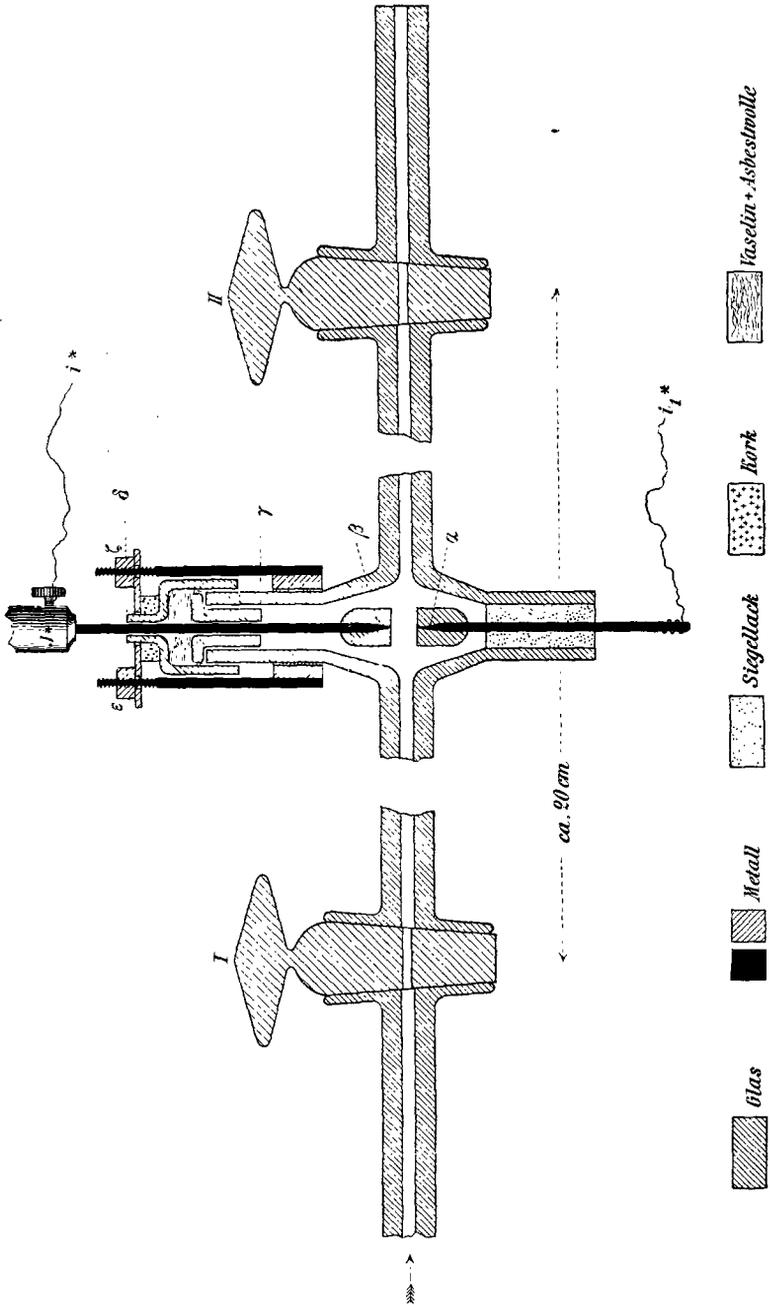


Fig. 1 (natürl. Grösse).

in der einen Zersetzungszone *A* gebildeten Chlorknallgas wurde erforderlichenfalls Chlor (aus Salzsäure) oder Wasserstoff (aus verdünnter Schwefelsäure), die in einer zweiten Zone *B* zur Entwicklung gelangten, beigemischt. Um die das Chlorknallgas liefernde Salzsäure des Apparates *A* mit dem Gas zu sättigen, bevor sie zur Verwendung gelangte, war dieser mittelst eines

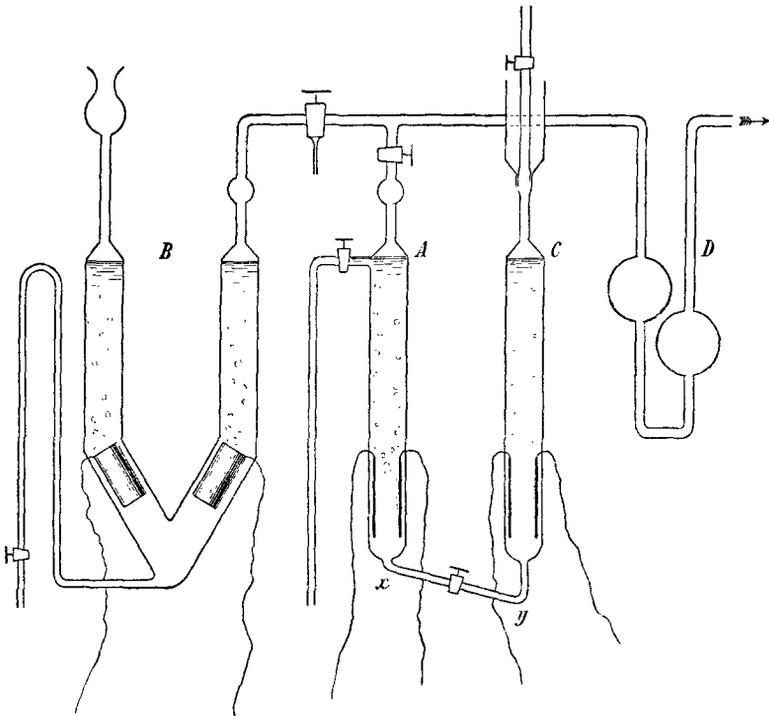


Fig. 2.

Hahnrohres *xy* mit einer dritten Zone *C* verbunden, aus welcher das Gas unbenutzt entwich. Dadurch war es möglich, den Chlorknallgasstrom fast kontinuierlich in Gang zu erhalten, denn sobald die Salzsäure in *A* ein spezifisches Gewicht von weniger als 1.100 erreicht hatte (was man an dem Untersinken eines kleinen Schwimmers erkannte<sup>1</sup>), wurde sie in einfacher Weise

<sup>1</sup> Derlei Schwimmer leisten in vielen Fällen gute Dienste, z. B. bei der Prüfung von Exsiccatorsäure und dergleichen.

durch die mit dem Knallgas gesättigte Säure des Apparates *C* verdrängt und lieferte nun natürlich sofort ein richtig zusammengesetztes Chlorknallgas.

*A* und *C* fassten circa 50, *B* circa 100  $cm^3$ .

Die Elektroden bestanden aus Platinrhodiumblech, 40% Rhodium enthaltend.<sup>1</sup> Der die Elektrolysen bewirkende Strom wurde (nach dem Vorschlage von Bunsen und Roscoe l. c.) niemals für längere Zeit unterbrochen.

Der ganze elektrolytische Apparat stand in einem grossen, mit Wasser gefüllten Becken, um die Temperaturschwankungen auf ein Minimum herabzusetzen. Dass das Tageslicht vollkommen, das künstliche (Schnittbrenner) so weit als möglich abgehalten wurde, versteht sich von selbst; ebenso, dass der Apparat frei von Kautschuk- und Siegellackverbindungen war. Glasschliffe und Stopfbüchse wurden theils mit syrupöser Phosphorsäure, theils mit Vaseline (das vorsichtshalber vorher andauernd mit Königswasser behandelt worden war) gedichtet; letzteres ist vorzuziehen.

Die Entwicklung des Chlors im Apparat *B* erfolgte (aus mir unbekannter Ursache) mitunter etwas stossweise. Um trotz dieser Erscheinung einen gleichmässig zusammengesetzten Gasstrom zu erhalten, mussten zwischen den elektrolytischen Zellen und der Explosionsröhre zwei Mischkugeln *D* von zusammen etwa 50  $cm^3$  Inhalt eingeschaltet werden, eine Einrichtung, die natürlich eine bedeutende Verlängerung der Dauer jeder Versuchsreihe zur Folge hatte.

Das Chlorknallgas wurde nicht getrocknet.

Der Gebrauch des Funkenmikrometers geschah nach der in der ersten Mittheilung angegebenen Weise; bei jedem Elektrodenabstand wurde ein Funke überspringen gelassen. Die parallelen Endflächen der Wollaston'schen Platinelektroden  $\alpha$  und  $\beta$  (Fig. 1) besaßen einen Durchmesser von 6·7  $mm$ .

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Mischungen von Chlorknallgas mit Chlor oder mit Wasserstoff wurde die

---

<sup>1</sup> Diese Legierung hat auf meinen Vorschlag Herr Dr. O. Prelinger zur Elektrolyse chlorhaltiger Lösungen angewendet und sie hat sich bei kurzer Versuchsdauer selbst in heissen Flüssigkeiten bewährt. M. f. Ch. 14, 355.

später zu beschreibende Gasbürette verwendet, die schon bei den Versuchen mit Wasserstoffknallgas gedient hatte,<sup>1</sup> indem man die Mengen von Chlorknallgas und Chlor, beziehungsweise Wasserstoff ermittelte, die sich in bestimmten Zeiten entwickelten.<sup>2</sup>

Erst nach mancherlei vergeblichen Wiederholungen ist es mir gelungen, bei dieser Versuchsreihe eine befriedigende Sicherheit in den Resultaten zu erzielen, trotzdem wurde z. B. die Entzündlichkeit des Chlorknallgases am Anfang und am Ende der Versuchsreihen ein wenig verschieden gefunden, ein Umstand, der, zunächst räthselhaft, seine Erklärung beim Auseinandernehmen des Apparates fand, als sich nämlich zeigte, dass die (aus rothem Einschmelzglas hergestellten) Überzüge der Wollaston'schen Elektroden ( $\alpha$  und  $\beta$ , Fig. 1) derart angegriffen worden waren, dass die anfangs spiegelnden Flächen rauh und mit einer zarten Efflorescenz bedeckt erschienen.

Es sollen nur die Resultate einer einzigen (der letzten) Versuchsreihe angeführt werden. Sie sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die letzte Colonne gibt die Entfernung der Elektroden an, bei welcher die Explosion erfolgte. Eine Einheit ist, wie bei den früheren Versuchen, gleich dem hundertsten Theil der Ganghöhe meiner Mikrometerschraube, d. h. gleich  $0\cdot003414\text{ mm}$ . Die mit \* bezeichneten Zahlen sind Durchschnittswerthe.

Zur Prüfung der Einstellung des Funkenmikrometers wurden zuerst einige Versuche mit gewöhnlichem Knallgas vorgenommen; die Entzündlichkeit ergab sich einem Elektrodenabstand von 65 Einheiten entsprechend.

---

<sup>1</sup> Siehe z. B. S. 19 der I. Mittheilung.

<sup>2</sup> Ich hätte dasselbe Ziel natürlich auch durch Messung der Intensität der die Elektrolysen bewirkenden Ströme erreichen können, musste aber äusserer Gründe halber von diesem bequemeren Verfahren Abstand nehmen.

Tabelle I.

Chlorknallgas+Chlor			Chlorknallgas+Wasserstoff		
Volumverhältniss		Elek- troden- abstand	Volumverhältniss		Elek- troden- abstand
Wasserstoff	Chlor		Wasserstoff	Chlor	
17·7	82·3	113	50·0	50·0	87* <sup>1</sup>
21·0	79·0	93*	54·0	46·0	102*
25·7	74·3	72*	56·1	43·9	109*
31·5	68·5	65*	59·9	40·1	135*
35·2	64·8	63*	63·3	36·6	168*
40·1	59·9	66	69·2	30·8	195
43·3	56·7	70*	74·8	25·2	305*
44·6	55·4	73*			
50·0	50·0	87* <sup>1</sup>			

Trägt man die Zusammensetzung der Mischung wie beim Wasserstoffknallgas (S. 21 der I. Mittheilung) auf der Abscissen- die Elektrodenentfernung auf der Ordinatenaxe auf, so ergibt sich die folgende Curve.

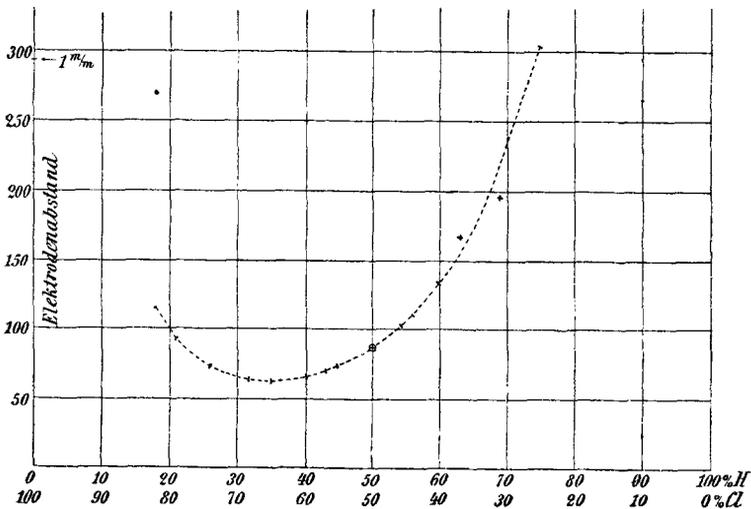


Fig. 3.

<sup>1</sup> Mittel aus 86, 85, 84, 87, 89, 89.

Wir sehen, dass die grösste Entzündlichkeit (kleinste Elektrodendistanz) nicht dem vollkommen verbrennenden Chlorknallgas, sondern einem Gemenge von ziemlich genau einem Volumen Wasserstoff mit zwei Volumen Chlor zukommt. Es bestehen also ganz analoge Verhältnisse wie beim gewöhnlichen Knallgas: die grösste Entzündlichkeit besitzt diejenige Mischung, bei welcher nur halb so viel Wasserstoff vorhanden ist, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich wäre.

Da beim Chlorknallgas die intermediäre Bildung anderer Verbrennungsproducte (ausser Chlorwasserstoff) ausgeschlossen erscheint, so ist die seinerzeit<sup>1</sup> vermuthungsweise aufgestellte Hypothese, welche die Entstehung von Wasserstoffsperoxyd als primäres Verbrennungsproduct annimmt, nicht stichhältig. Ebenso muss die zweite, dort mit Vorbehalt erwähnte Theorie verlassen werden, weil beim Chlorknallgas das Maximum der Entzündlichkeit nicht derjenigen Mischung zukommt, in welcher die Chlor- und die Wasserstofftheilchen am häufigsten zusammenstossen.

Ausser den obigen Experimenten wurde noch eine kleine Versuchsreihe mit Chlorknallgas von verschiedenem Druck ausgeführt. Sie lehrt, dass die beim Wasserstoffknallgas aufgefundene annähernde Proportionalität zwischen Gasdruck und Entzündlichkeit dünner Schichten auch beim Chlorknallgas besteht und daher überhaupt allgemein gelten dürfte.

Tabelle II.

Druck (Cm. Hg.) .....	74	53	42	37	24
Elektrodenabstand.....	89	120	150	180	280
Product.....	6586	6360	6300	6860	6720

Im Anhange möge eine kurze Beschreibung des Apparates gestattet sein, welcher zur Bestimmung der Geschwindigkeiten der Gasströme Verwendung gefunden hat.

<sup>1</sup> S. 22 der I. Mittheilung.

Eine am oberen Ende verschliessbare, in Zehntel getheilte  $50\text{ cm}^3$ -Pipette  $AB$  (Fig. 4) ist durch ein seitlich angesetztes Röhrchen mit einer etwas weiteren Röhre  $CD$  verbunden, welche selbst mittelst des Rohres  $DE$  mit den Hähnen  $G$  und  $F^1$  communicirt.  $H$  stellt eine Niveaokugel,  $I$  ein Wassermanometer vor. Die Pipette und das »Zwischenrohr«  $CD$  befinden sich in einem (eventuell mit Thermometern versehenen) Wassermantel  $KL$ , der mittelst zweier Retortenklemmen  $M$  und  $N$  von einem soliden Stativ  $OPQ$  getragen wird. Die Niveaokugel  $H$  ist beim Beginne des Versuches auf einem Röhrenträger  $R$  in solcher Höhe aufgehängt, dass der Wasserspiegel in  $AB$  (bei ganz oder theilweise geöffneten Hähnen  $S$  und  $T$ ) auf »Null« steht. Sie lässt sich mit Hilfe der Schraube  $x$  genau einstellen. Ein zweiter (in der Figur weggelassener) Röhrenträger  $R'$  befindet sich vorläufig an einem beliebigen, zwischen  $R$  und  $N$  gelegenen Punkte der Säule  $PQ$ .

Soll die Geschwindigkeit eines Gasstromes ermittelt werden, so lässt man ihn zuerst im Sinne des Pfeiles durch  $F$  ein- und durch  $G$  austreten. Ferner schliesst man etwa  $T$  ganz und  $S$  so weit, dass bei mässig gesenkter Niveaokugel das Fallen des Flüssigkeitsspiegels in der Pipette annähernd entsprechend der Geschwindigkeit des Gasstromes stattfindet. (Die erforderliche Stellung des Hahnes  $S$  ergibt sich durch einen Vorversuch.) Der Hahn  $A$  ist natürlich geschlossen.

In dem Augenblick, in welchem der Secundenzeiger der am Apparat aufgehängten Taschenuhr einen bestimmten Theilstrieh passirt,<sup>2</sup> wird  $G$  geschlossen, gleichzeitig die Kugel  $H$  aus  $R$  ausgehängt und bei fortwährender Beobachtung des Manometers derart gesenkt, dass in diesem die Wasserspiegel möglichst gleich hoch stehen. Bei einiger Übung wird man es leicht dahin bringen, dass nur sehr unbedeutende Druckschwankungen und die auch fast nur in den ersten Secunden eintreten.

Nach zwei bis fünf Minuten — je nach der Geschwindigkeit des Stromes — wird der Hahn  $F$  im geeigneten Augenblick derart gedreht, dass der Gasstrom bei  $a$  austritt. Nun hängt man die Niveaokugel auf den zweiten (nicht gezeichneten) Röhrenträger  $R'$ , der rasch auf die erforderliche Höhe eingestellt wird und liest Volumen, eventuell auch Temperatur und Barometerstand ab.

Der in den Apparat eintretende Gasstrom gelangt in das Zwischenrohr  $CD$  und verdrängt aus demselben ein gleiches Luftvolumen, man kann also auch Gase anwenden, welche vom Wasser absorbirt werden, denn ein störender Übertritt von Gas aus dem Zwischenrohr in die Pipette findet während der kurzen Zeit eines Versuches nicht statt. Sollte man es mit einem absorbirbaren Gas zu thun haben, welches leichter als Luft wäre, so müsste der Apparat mit Wasserstoff gefüllt werden. Bei absorbirbaren Gasen wird die Bürette nach jedem Versuch mit Luft (beziehungsweise Wasserstoff) ausgespült. Zu diesem Behufe

<sup>1</sup> Die Griffe dieser Hähne sind in Wirklichkeit vorne, d. h. dem Experimentator zugewendet.

<sup>2</sup> Die Exactheit der Manipulation wird durch Secunden zählen sehr gefördert.

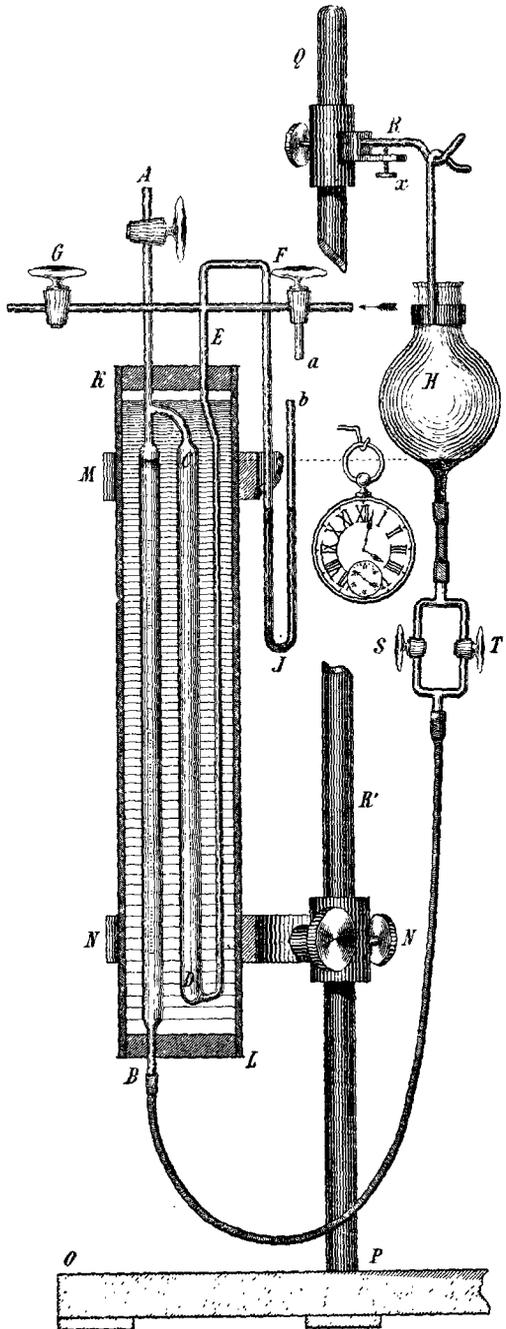


Fig. 4.

wird die Mündung *b* des Manometers mit einem Stöpselchen verschlossen, ferner etwa *G* zuge dreht, während *A*, *F* und *T* offen sind. Man verbindet noch die neben dem Pfeil gezeichnete Rohrmündung mit der Pumpe (oder dem Wasserstoffentwickler) und bewegt die Niveaueugel drei- bis viermal auf und ab.

## 2. Mischungen von Sumpfgas mit Sauerstoff.

Die zur Verwendung kommenden Gase wurden in Flaschen von etwa 15 l Inhalt, welche nach Art einer Waschflasche mit Röhren adjustirt und mit ausgekochtem ätznatronhaltigen Wasser gefüllt worden waren, gesammelt und aufbewahrt. Sie befanden sich fortwährend unter Druck, denn die bis zum Boden führenden Röhren mündeten in höher gelegene Wasserbäder. Das daselbst befindliche Wasser wurde auf constantem Niveau erhalten und unausgesetzt zum Sieden erhitzt. Bei einer Entnahme von Gas aus den Flaschen trat also nur ausgekochtes Wasser in dieselben. Um den Druck in den Behältern reguliren, respective constant halten zu können, waren die Wasserbäder nebst den zur Heizung dienenden Brennern an hohen Stativen vertical verschiebbar (durch Schnur, Rolle und Gegengewicht ausbalancirt) angebracht. Ein an den Wasserbädern befestigter Zeiger bewegte sich längs einer Millimeter-scala, und auch an den Flaschen war eine solche angebracht.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumchlorat im Kupferrohr bereitet.

Analysen im grossen Hempel'schen Apparat.

a) Unmittelbar nach der Darstellung:

Anfangsdruck .....	167·7 mm,	Temperatur 15·4°
Nach Zulassung von H .....	673·8	» 15·4
Nach der Explosion .....	171·7	» 15·4
Resultat .....	<u>99·76% Sauerstoff.</u>	

b) Nach dreiwöchentlicher Aufbewahrung und Verbrauch eines Theiles:

Anfangsdruck .....	150·7 mm,	Temperatur 15·3°
Nach Zulassung von H .....	655·6	» 15·3
Nach der Explosion .....	205·0	» 15·3
Resultat .....	<u>99·66% Sauerstoff.</u>	

Das Sumpfgas wurde nach der schönen Methode von Gladstone und Tribe,<sup>1</sup> d. h. durch Einwirkung von alkoholischem Jodmethyl auf das Kupferzinkpaar dargestellt, nachdem sich andere Methoden<sup>2</sup> als unbrauchbar erwiesen hatten.

Analysen:

	I.		II.	
		Temp.		Temp.
Anfangsdruck . . . . .	62·2 mm	18·3°	60·5 mm	18·3°
Nach Zulassung				
von O . . . . .	720·7	18·3	652·8	18·3
Nach der Explosion . . . . .	596·8	18·3	532·25	18·3
Nach Absorption des				
CO <sub>2</sub> . . . . .	535·1	18·3	471·9	18·3

Sumpfgas in Procenten:

	I.	II.
a) Aus der Contraction . . . . .	99·8%	99·6%
b) Aus dem CO <sub>2</sub> -Volumen . . . . .	99·2	99·7

Aus den Behältern gelangten die Gase durch 1—2 mm weite, mittelst kurzer, dickwandiger Schläuche verbundene Glasröhren zunächst in kleine Chlorcalciumapparate, dann durch die die Geschwindigkeit des Stromes regulirenden »Capillarventile«<sup>3</sup> in ein T-Rohr, in welchem die Mischung des Methans mit dem Sauerstoff erfolgte, endlich in die Explosionsröhre.

Um die Zusammensetzung der Mischung kennen zu lernen, wurde eine Probe davon jedesmal im Hempel'schen Apparat analysirt; indem man dabei Contraction und Kohlensäurevolumen mass, ergab sich eine fortwährende Controle der Reinheit des Sumpfgases.

Um die Proben in einfacher und vollkommen sicherer Art in den gasanalytischen Apparat überzuführen, verband ich während der Füllung der Explosionsröhre den Hahn II (Fig. 1)

<sup>1</sup> Journ. of the chem. Soc.; 45, 154.

<sup>2</sup> Nämlich Erhitzen von Natriumacetat mit Baryt, von Kaliumacetat mit Ätzkali, Reinigung durch Leiten über erhitztes Kupferoxyd u. s. w.

<sup>3</sup> Fig. 4, S. 18 der I. Mittheilung.

mit einer circa 7 mm weiten und circa 30 cm langen Schondorff'schen Röhre,<sup>1</sup> aus welcher das Gasgemisch später durch eine mittelst Glasschliffes aufsetzbare, □-förmig gebogene und anfangs mit Quecksilber gefüllte Capillare bequem in die Messkugel gedrückt werden konnte.

Die Bestimmung der Entzündlichkeit geschah wie beim Chlorknallgas. Die Endflächen der Wollaston'schen Elektroden hatten einen Durchmesser von 5·5 mm.

Zur Prüfung der Einstellung des Funkenmikrometers wurden ab und zu Versuche mit gewöhnlichem Knallgas eingeschaltet; sie ergaben als kürzeste Längen der zündenden Funken die Zahlen 63, 63, 62, 63, 63, 62.

Die Resultate der mit den Sumpfgas-Sauerstoffgemischen angestellten Versuche sind in der Tabelle III enthalten; noch möge bemerkt werden, dass die Explosionen bei den vollständig oder nahezu vollständig verbrennenden Gemischen sehr heftige waren, unter Anderem mussten die Glashähne I und II (Fig. 1) nach einer grösseren Anzahl von Versuchen stets ausgewechselt werden, weil die Stopfen Sprünge erhalten hatten; auch die Explosionsröhre ging schliesslich in Trümmer.

Tabelle III.

Volumverhältniss		Elek- troden- abstand	Volumverhältniss		Elek- troden- abstand
Methan	Sauerstoff		Methan	Sauerstoff	
11·0	89·0	175*	31·7	68·3	73
12·4	87·6	140	32·1	67·9	76
13·0	87·0	127	33·3	66·7	82
17·3	82·7	96	35·2	64·8	88
17·9	82·1	89	37·0	63·0	97
20·3	79·7	81	39·8	60·2	132*
22·7	77·3	73	44·3	55·7	230*
25·0	75·0	71	45·2	54·8	240*
26·7	73·3	71	48·8	51·2	430*

<sup>1</sup> Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, 35, S. 59 (1887). Das Citat verdanke ich meinem Freunde Prof. R. Jeller an der Bergakademie Leoben.

Die mit \* bezeichneten Zahlen stammen von einer Versuchsreihe, bei welcher die Zusammensetzung der explosiven Mischung durch Bestimmung der Geschwindigkeiten der Einzelströme (ähnlich wie beim Chlorknallgas) ermittelt wurde.

Zur besseren Übersicht sind die in der Tabelle enthaltenen Daten zur Construction einer Curve verwendet worden; sie ist durch folgende Zeichnung wiedergegeben:

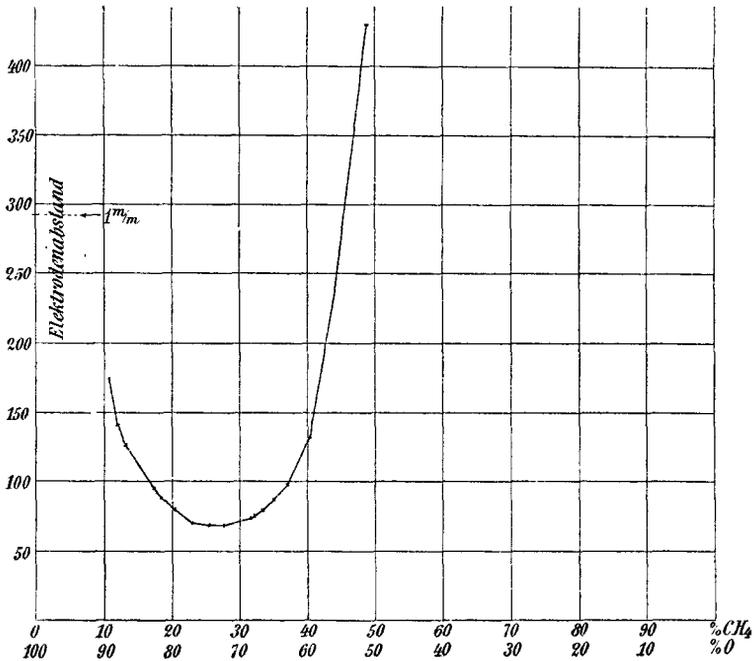


Fig. 5.

Also auch bei den Mischungen von Sumpfgas mit Sauerstoff kommt das Maximum der Entzündlichkeit nicht dem Knallgase (der vollkommen verbrennenden Mischung, welche bekanntlich auf ein Raumtheil Methan zwei Raumtheile Sauerstoff enthält) zu, sondern einem Gemenge von etwa einem Volumen Sumpfgas mit drei Volumen Sauerstoff. Wir kommen auf dieses Verhältniss noch zurück.

In Bezug auf die Sumpfgas-Luft-Mischungen kann man daraus Folgendes ableiten: Da sich — wie beim gewöhnlichen Knallgas gezeigt worden ist — durch Verdünnung mit indifferenten Gasen die Entzündlichkeit in ähnlicher Weise verringert

wie durch Druckverminderung, so kommt jenem Gemisch von Methan mit Luft die grösste Entzündlichkeit zu, in welchem die Bestandtheile im Verhältnisse von circa 1:15 gemengt sind.

### 3. Mischungen von Kohlenoxyd mit Sauerstoff.

Die Versuche wurden in derselben Weise und mit denselben Elektroden wie die im vorigen Absatz beschriebenen ausgeführt.

Das Kohlenoxyd wurde durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure dargestellt und in den früher beschriebenen Gasbehältern über natronhaltigem Wasser aufbewahrt. Um es möglichst luftfrei zu gewinnen, wurde der Entwicklungskolben zuerst mit Kohlensäure gefüllt, welche man bei dem darauffolgenden Erhitzen natürlich zuerst entweichen liess. Bezüglich der Reinheit des Gases ist zu bemerken, dass es von einer salzsauren Kupferchlorürlösung bis auf etwa 1% absorbiert wurde, und dass die bei der gasanalytischen Verbrennung gebildete Kohlensäure auf einen Gehalt von 99·3% CO schliessen liess.

Die ersten, mit chlorcalciumtrockenen Gasen angestellten Entzündungsversuche ergaben recht unbefriedigende Resultate, da die kleinste Länge der zündenden Funken bei scheinbar gleichen Bedingungen oft sehr verschieden ausfiel. Insbesondere erschien eine Gasprobe auffallend leicht entzündlich, wenn — was von Zeit zu Zeit der Controle halber geschah — gewöhnliches Knallgas vor der Prüfung des Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches im Apparat verbrannt worden war. Dies führte zur Vermuthung, dass die Entzündlichkeit dünner Schichten dieses Gemenges in hohem Grade vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig sein könnte. Als in Folge dessen die weiteren Versuche mit Gasen angestellt wurden, die mit Wasserdampf fast<sup>1</sup> gesättigt waren, erhielt man sofort zufriedenstellende Werthe. Sie sind in der folgenden Tabelle und Curve enthalten. Mittelzahlen sind mit \* bezeichnet. Zimmertemperatur 18°.

---

<sup>1</sup> Die Entzündlichkeit des mit Feuchtigkeit gesättigten Kohlenoxydknallgases ist aus der folgenden Versuchsreihe zu entnehmen.

Tabelle IV.

Volumverhältniss		Elek- troden- abstand	Volumverhältniss		Elek- troden- abstand
Kohlen- oxyd	Sauerstoff		Kohlen- oxyd	Sauerstoff	
31·5	68·5	365*	67·0	33·0	192*
40·7	59·3	265*	67·5	32·5	190
46·8	53·2	210	74·0	26·0	200*
52·2	47·8	202*	78·6	21·4	225*
55·1	44·9	195*	83·9	16·1	270*
61·6	38·4	185*	86·8	13·2	310*

(Gewöhnliches Knallgas: 65, 64, 62, 63.)

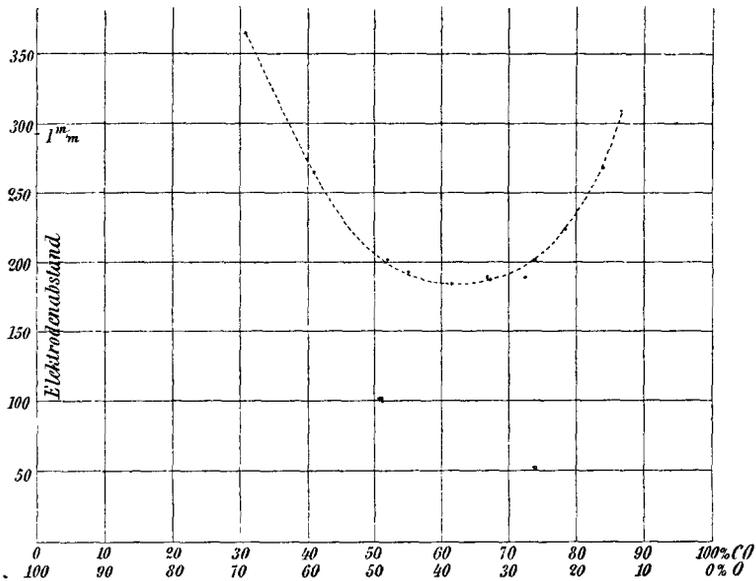


Fig. 6.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass dem vollkommen verbrennenden Kohlenoxyd-Sauerstoffgemenge auch annähernd die grösste Entzündlichkeit zukommt.

Es besteht also zwischen diesem und den übrigen bisher untersuchten explosiven Mischungen ein bemerkenswerther Unterschied.

Ich habe mir ferner die Aufgabe gestellt, den Einfluss quantitativ zu bestimmen, welchen der Feuchtigkeitsgehalt auf die Entzündlichkeit dünner Schichten von Kohlenoxydknallgas ausübt und zu diesem Zweck eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welcher die Entzündlichkeit eines und desselben Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches bei steigendem, bekanntem Wassergehalt ermittelt wurde.

Die Versuchsanordnung war die folgende:

In einem der bereits beschriebenen Gasbehälter wurden über ausgekochtem natronhaltigen Wasser circa zwei Raumtheile Kohlenoxyd mit einem Raumtheil Sauerstoff gemengt.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 69·4, beziehungsweise 69·5% Kohlenoxyd.

Aus dem Gasbehälter gelangte der Strom dieser Mischung in ein T-Rohr, woselbst er sich in zwei Theile theilte: *a*) Der eine Strom passirte eine Schichte von Porzellanschrot, welches in einer 30 *cm* langen und 12 *mm* weiten Röhre enthalten und vollständig mit concentrirter Schwefelsäure benetzt war, und gelangte hierauf durch ein Capillarventil und einen gewöhnlichen Glashahn in ein T-Rohr *R*, in welchem die Vereinigung mit dem Strom *b* erfolgte. Nach seiner Trocknung kam das Gas nicht mehr mit Kautschuk in Berührung. *b*) Der zweite Gasstrom passirte eine mit feuchtem Porzellanschrot gefüllte U-Röhre, welche sich in einem Wasserbad *W* von bekannter Temperatur befand, ferner ein Capillarventil, einen Glashahn und mündete schliesslich in das T-Rohr *R*. Dieses war mittelst Glasschliffes und Kundt'scher Schleife<sup>1</sup> mit der Explosionsröhre verbunden.

Indem ich mittelst dieser Einrichtung einen sehr gut getrockneten und einen bei bekannter Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigten Gasstrom mischte, liess sich der Feuchtigkeitsgehalt der explosiven Mischung durch Veränderung der Stromgeschwindigkeiten in beliebiger Weise abstimmen.

Die Geschwindigkeiten wurden mit Hilfe des Apparates Fig. 4 ermittelt. Die Tension des Wasserdampfes wurde bei den im Wasserbad *W* zur Anwendung gelangenden Temperaturen

---

<sup>1</sup> Shenstone-Ebert, Glasblasen, S. 57.

von 0° und circa 20° gleich der im Stickstoff gefundenen angenommen.<sup>1</sup>

Die Resultate der Versuche sind aus der folgenden Übersicht und graphischen Darstellung zu entnehmen.

Auf einen Umstand möge noch aufmerksam gemacht werden. Bei diesen Experimenten ist ein sorgfältiges Einhalten der einmal gewählten Versuchsbedingungen erforderlich. Während nämlich bei den bisherigen Versuchen die grössere oder geringere Stärke des zündenden Funkens sich als unwesentlich herausgestellt hatte, wie sie durch Einschaltung verschiedener Widerstände in den Primärkreis des Inductoriums herbeigeführt wird, musste jetzt immer dieselbe Stromstärke angewendet werden. So konnte das schwefelsäuretrockene Kohlenoxydknallgas z. B. durch zwölf Funken bei einem Elektrodenabstand von 1000 Einheiten (= 3·4 mm) nicht entzündet werden, so lange zwei Ohm vorgeschaltet waren, während der erste Funke zündete, wenn der Widerstand ein Ohm betrug (Versuch \*).

Tabelle V.

Geschwindigkeit ( <i>cm</i> <sup>3</sup> in 1 Minute) des		Temperatur des Wasserbades <i>W</i> (Grad Celsius)	Barometerstand ( <i>mm</i> )	Dampftension im gemischten Strome ( <i>mm</i> )	Feuchtigkeit in Volumpromille	Elektrodenabstand
trockenen	feuchten					
Stromes						
circa 20	—		735	0	0	*
34 5	1·5	0	735	0·18	0·24	• 740, 740
20·1	1·97	0	735	0·39	0·53	550, 550
19 6	5·07	0	735	0·91	1·23	410, 400, 410
17·95	1·63	20·0	735	1·47	2·00	380, 390, 400
19·1	5·9	20·0	735	4·01	5·4	260, 260
19·1	7·85	20·0	735	5·02	6·8	240, 240
19·05	12·5	19·8	730	6·66	9·1	230, 220, 225
8·2	12·25	19·9	730	10·11	13·9	200, 200
2·25	12·4	20·0	730	14·38	19·7	185, 180, 180
—	12·4	20 0	730	17·00	23·3	175, 170, 165, 167, 165
(Gewöhnliches Knallgas)			730	0	0	63, 63)

<sup>1</sup> Siehe z. B. die Tabelle in Gmelin-Kraut's Handbuch, I, 1, 583.

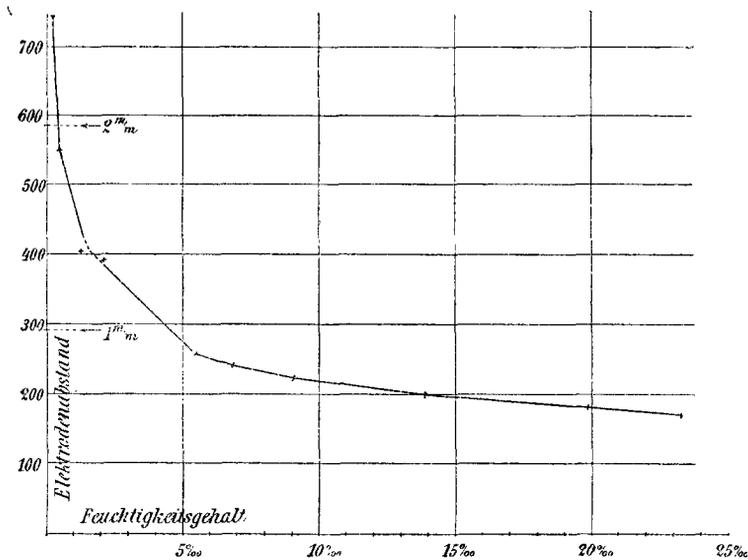


Fig. 7.

Tabelle und Curve zeigen, dass kleine Feuchtigkeitsmengen von bedeutendem Einfluss auf die Entzündlichkeit dünner Schichten von Kohlenoxydknallgas sind. Wenn der Wassergehalt von  $0.25\%$  auf  $5\%$  steigt, so nimmt die Entzündlichkeit von  $1/740$  auf  $1/280$ , d. i. fast um das Dreifache zu, während eine Vergrößerung des ersteren von  $5\%$  auf  $25\%$  nur ein Ansteigen der letzteren von  $1/280$  auf circa  $1/150$  zur Folge hat.

Die Resultate dieser Versuchsreihe haben den Gedanken nahegelegt, dass auch sorgfältig getrocknetes Wasserstoffknallgas gegenüber dem gewöhnlichen eine verminderte Entzündlichkeit in dünner Schichte zeigen könnte. Beiläufig bemerkt wurden die bezüglichen Versuche derart angestellt, dass die mit Phosphorperoxyd getrocknete Gasprobe stets nur der Wirkung eines einzigen Funkens ausgesetzt wurde. Ein Unterschied zwischen dem Verhalten des sorgfältig getrockneten Gases gegenüber dem gewöhnlichen war aber nicht zu entdecken.

Wenn man das Bisherige überblickt, so ergibt sich als wichtigstes Resultat, dass dasjenige Gemisch zweier

Gase, welches in dünnster Schichte entzündlich ist, im Allgemeinen eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt als das betreffende (vollkommen verbrennende) Knallgas, nur beim Kohlenoxyd ist die Zusammensetzung der beiden Gemenge ganz oder nahezu dieselbe. Die folgende Übersicht soll dies besonders veranschaulichen.

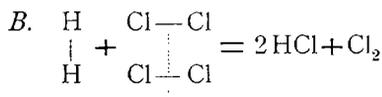
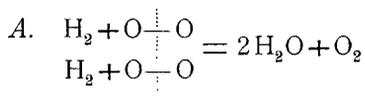
Colonne I enthält das Volumverhältniss des Knallgases,

Colonne II das der in dünnster Schichte verbrennenden, d. h. am leichtesten entzündlichen Mischung.

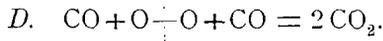
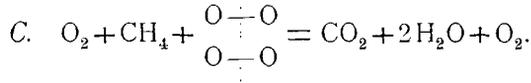
Tabelle VI.

Gasgemisch	I	II <sup>1</sup>
A. Wasserstoff + Sauerstoff . . . . .	2 : 1	1 : 1
B. Wasserstoff + Chlor . . . . .	1 : 1	1 : 2
C. Methan + Sauerstoff . . . . .	1 : 2	1 : 3
D. Kohlenoxyd + Sauerstoff . . . . .	2 : 1	2 : 1

Will man die für die Zusammensetzung der dünnsten entzündlichen Schichten gefundenen Volumverhältnisse zur Aufstellung von Reactionsschemen verwenden, so ergeben sich etwa die folgenden:



<sup>1</sup> Die Frage, ob diese Verhältnisse wirklich rational sind, kann gegenwärtig nicht mit Sicherheit beantwortet werden.



Die Gleichungen *A* und *B* geben der (bekannten) Vorstellung Ausdruck, dass wir uns den Zusammenhang der Atome im Wasserstoffmolekül fester denken als im Sauerstoff- oder gar im Chlormolekül.

Das Schema *A* stellt zugleich den einfachsten Fall der Sauerstoffentwicklung bei einem Reductionsprocess dar.

Die unter *A*, *C* und *D* in Tabelle VI angeführten Zahlen deuten darauf hin, dass man die Zusammensetzung der dünnsten entzündlichen Schichte der Sauerstoffmischung einer Verbindung aus den bezüglichen Verhältnissen der Bestandtheile allgemein in einfachster Weise berechnen kann. Wenn man nämlich die, wie ich glaube, unbedenkliche Annahme macht, dass sich der Kohlenstoffdampf analog dem Kohlenoxyd verhalten würde, so ergibt sich eine schöne Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch.

Es erfordern in dünnster entzündlicher Schichte:

1 Volumen Kohlenstoffdampf . . . . .	2 Volumen Sauerstoff
4   »   Wasserstoff . . . . .	4   »   »
also 2 Volumen Methan . . . . .	6 Volumen Sauerstoff,

d. h. wir kommen auf das experimentell gefundene Verhältniss von 1:3.

Zur besseren Übersicht sind zuletzt noch die kürzesten Längen der zündenden Funken (oder die Dicken der dünnsten entzündlichen Schichten) für die wichtigsten der untersuchten Gemische zusammengestellt:

Colonne *I a* gibt die besagte Länge für das Knallgas in Hundertsteln der Ganghöhe meiner Mikrometerschraube (bisherige Einheit), *I b* dieselbe Grösse in Millimetern an; *II a* und *II b* enthalten die entsprechenden Daten für die leichtest entzündliche Mischung. Die Zahlen gelten für einen Barometerstand von circa 730 *mm* und eine Temperatur von 20° C.

Tabelle VII.

Gasgemisch	I a	I b	II a	II b
A. Wasserstoff + Sauerstoff . . . . .	65	0·22	48	0·16
B. Wasserstoff + Chlor . . . . .	87	0·30	63	0·22
C. Sumpfgas + Sauerstoff . . . . .	82	0·28	71	0·24
D. Kohlenoxyd + Sauerstoff (feucht) . . . . .	170	0·58	170	0·58

Die Untersuchung wird fortgesetzt.