DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXI.

1. *Ueber die Temperatur der Flammen des
Kohlenoxyds und Wasserstoffs;
von R. Bunsen.*

Wird ein brennbares, mit Sauerstoff gemischtes, Gas entzündet, so erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche aus der Verbrennungswärme des Gases und aus der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte für den Fall berechnet werden kann, daß die Verbrennung bei der in dem Gemische herrschenden Temperatur eine vollständige ist.

Es sey ein Gemenge von h Gewichtstheilen Wasserstoff, o Gewichtstheilen Sauerstoff und n Gewichtstheilen Stickstoff gegeben, so werden bei der vollständigen Verbrennung, wenn Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden war, hw Wärmeeinheiten erzeugt und folgende Verbrennungsproducte gebildet:

$$\frac{H+O}{H} h$$

$$o - \frac{O}{H} h$$

wo H und O die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs und w die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bezeichnet. Neunt man die specifischen Wärmen dieser Verbrennungsproducte der Reihe nach σ_1 , σ_2 , σ_3 , so ergibt sich

$$(1) \quad t_1 = \frac{wh}{\left(\frac{H+O}{H}\right) h\sigma_1 + \left(o - \frac{O}{H} h\right) \sigma_2 + n\sigma_3}.$$

Diese Gleichung stützt sich, wie bemerkt, auf die Voraussetzung, daß die Gasmenge h bei der hohen Temperatur t_1 noch vollständig verbrennen kann. Würde dagegen bei

der Explosion nur hx verbrennen und demnach $h(1-x)$ unverbrannt vorhanden seyn, so geht die Gleichung (1) über in

$$(2) \quad t_1 = \frac{wxh}{\left(\frac{H+O}{H}\right)hx\sigma_o + \left(o - \frac{O}{H}hx\right)\sigma_o + (1-x)h\sigma_h + n\sigma_n}$$

wo σ_h die spezifische Wärme des bei t_1 unverbrannt gebliebenen Antheils Wasserstoff bedeutet. Setzt man

$$h\left(\frac{H+O}{H}\sigma_o - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right) = C$$

$$h\sigma_h + o\sigma_o + n\sigma_n = D,$$

so ergibt sich

$$(3) \quad t_1 = \frac{hwx}{Cx + D}.$$

$$(4) \quad x = \frac{t_1 D}{hw - t_1 C}.$$

Aus dem Drucke P_1 , welchen das in einem verschlossenen Gefäße explodirende Gemisch bei der Temperatur t_1 ausübt, erhält man mit Hülfe des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes für t_1 die weitere Gleichung

$$(5) \quad (1 + \alpha t_1) PS = (1 + \alpha t) P_1 S_1,$$

in der α den Ausdehnungscoefficienten der Gase, t und P Temperatur und Druck des Gasgemisches beim Verschließen des Explosionsgefäßes und S und S_1 das spezifische Gewicht des Gasgemenges vor und nach der Verbrennung bedeutet.

Nennt man die spezifischen Gewichte der in dem Gasgemisch und dessen Verbrennungsproducten enthaltenen Gase, entsprechend den für die spezifische Wärme derselben gewählten Zeichen s_o , s_n , s_h und das Gesamtgewicht des Gasgemisches G , so ist

$$S = \frac{G}{\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n}}$$

$$S_1 = \frac{G}{\frac{1}{s_o}\left(\frac{H+O}{H}\right)hx + \frac{1}{s_o}\left(o - \frac{O}{H}hx\right) + \frac{1}{s_h}(1-x)h + \frac{1}{s_n}n}$$

oder einfacher, wenn man setzt

$$h \left(\frac{H+O}{H_{s_1}} - \frac{O}{H_{s_2}} - \frac{1}{s_1} \right) = A$$

und

$$\frac{h}{s_1} + \frac{o}{s_2} + \frac{n}{s_3} = B$$

$$S = \frac{G}{B},$$

$$(6) \quad S_1 = \frac{G}{Ax+B}.$$

Substituirt man den in Gleichung (4) für x gefundenen Werth in der Gleichung (6) und den dadurch erhaltenen Werth von S_1 in die Gleichung (5), so erhält man, wenn

$$P_1(1+\alpha t) = Q$$

gesetzt wird,

$$t_1 = -\frac{E}{2} \pm \sqrt{F + \frac{1}{4}E^2}$$

worin

$$E = -\frac{AD + Bakhw - BC + \frac{CGQ}{PS}}{\alpha(AD - BC)}$$

$$F = \frac{\left(\frac{QG}{PS} - B\right)hw}{\alpha(AD - BC)}$$

gesetzt ist.

Der eine von diesen beiden Werthen von t_1 ist größer, als der aus Gleichung (1) und hat daher für das hier behandelte Problem keine Bedeutung. Ist die Verbrennungstemperatur t_1 gefunden, so erhält man aus Gleichung (4) den Werth von hx , d. h. die Gewichtsmenge des Wasserstoffs, welche in dem Augenblick, wo das Maximum der Flammentemperatur erreicht wurde, verbrannt war und mit-hin auch den Werth von $h(1-x)$ d. h. die Gewichtsmenge des Wasserstoffs, welche bei der hohen Temperatur t_1 die Fähigkeit zu verbrennen, verloren hat.

Für Gemenge von Kohlenoxyd oder Wasserstoff mit Sauerstoff und Stickstoff sind mit Ausnahme von P_1 sämtliche numerische Werthe der Größen, welche in die Gleichungen zur Bestimmung von t_1 und x eingehen, bekannt.

Es ist daher für jedes zu untersuchende Gasgemenge von dieser Zusammensetzung nur noch der Werth von P_1 durch Versuche zu bestimmen.

Die Messung des Druckes, welcher von einem in verschlossenen Gefäßen explodirenden Knallgemisch im Momente der höchsten Erhitzung ausgeübt wird, läßt sich zwar nicht mit Schärfe, aber doch mit annähernder Genauigkeit ausführen, wenn man eine, das Explosionsgefäß luftdich verschließende, Platte successiv mit Gewichten beschwert und durch Versuche dasjenige Gewicht ermittelt, bei welchem die im Gefäße explodirende Gasmasse die Platte eben noch zu heben vermag. Solche Druckmessungen können indessen nur innerhalb gewisser Gräuzen brauchbare Resultate geben. Denn verdünnt man ein explosives Gasgemenge allmählich mehr und mehr mit einem Gase, welches nicht selbst mit an der Verbrennung theilnimmt, so zeigt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung immer mehr verlangsamt, bis man endlich, wenn das Gemisch an der Gränze der Verbrennlichkeit angekommen ist, das Fortschreiten der Entzündung sogar mit bloßem Auge verfolgen kann. Wird daher durch zu große Verdünnung mit fremden Gasen die Verbrennung übermäßig verzögert, so kann die Druckmessung dadurch völlig fehlerhaft werden, daß der zuerst entzündete Theil des Gases schon im Erkalten begriffen ist, indess der später von der Entzündung erreichte noch eine zunehmende Erhitzung erfährt. Um dieser Fehlerquelle vorzubeugen, ist es nöthig, keinen zu großen Ueberschuß nicht mitverbrennender Gase anzuwenden. den Querschnitt der zu entzündenden Gassäule nicht übermäßig groß zu wählen und die Entzündung möglichst gleichzeitig in der ganzen Gasmasse eintreten zu lassen. Dieses letztere wird am Besten dadurch erreicht, daß man einen sehr kräftigen, mittelst eines großen Rühmkorff'schen Apparates erzeugten Inductionsfunken durch die ganze Länge der Gassäule hindurchschlagen läßt. Das Fig. 1 Taf. III abgebildete Explosionsgefäß von sehr dickem Glase, welches ich angewandt habe, umschloß eine 8,15 Centimeter hohe und 1,7 Centimeter im

Durchmesser haltende Gassäule, so daß der ganze Weg, welchen die Entzündung von der Funkenbahn bis zur Glaswand zurückzulegen hatte, nur 8,5 Millimeter betrug. Je kürzer im Verhältniß zur Dauer der Abkühlung die Zeit ist, in welcher die Maximumtemperatur erreicht wird, um so weniger hat man die angedeutete Fehlerquelle zu befürchten. Es ist in dieser Beziehung wichtig, sich ein Urtheil über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bilden zu können. Dieselbe läßt sich in der Weise schätzen, daß man das explosive Gasgemenge unter den dabei unerläßlichen Vorsichtsmafsregeln aus einer in dünner Platte befindlichen feinen Oeffnung von bekanntem Querschnitt brennen läßt und die Ausströmungsgeschwindigkeit durch Druckverminderung vorsichtig bis zu dem Punkte verlangsamt, wo die Flamme durch die Oeffnung zurückschlägt und das unter der letzteren befindliche Gas entzündet. Dieser Rückschlag muß nämlich eintreten, wenn die Geschwindigkeit mit der das Gasgemisch die Ausströmungsöffnung passirt, um unendlich wenig geringer ist, als die Geschwindigkeit, mit der sich die Entzündung von den oberen brennenden Gasschichten nach den unteren noch nicht brennenden hin fortpflanzt. Man hat dann nur die Ausflufsgeschwindigkeit des nicht brennenden Gasgemisches bei dem Drucke, unter welchem die Flamme zurückschlug, direct zu messen, um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, welche dieser Ausflufsgeschwindigkeit gleich ist, mit annähernder Genauigkeit zu erhalten. Nennt man diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit c , den Durchmesser der Oeffnung in dünner Platte, aus der das Knallgas ausströmte d , und das Volumen Gas, welches in t Secunden unter jenem Drucke aus der Oeffnung ausströmt V , so ist

$$c = \frac{4V}{\pi d^2 t}$$

Ein Versuch mit reinem Wasserstoff - Knallgas gab folgende Zahlen:

$V = 963000$ Cubikmillim.; $d = 1,2$ Millim.; $t = 25$ Secund.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in

reinem Knallgase beträgt daher 34 Meter¹⁾ in der Secunde.

Es ist anzunehmen, daß die wirkliche Geschwindigkeit diese, durch den Versuch gefundene, noch etwas übertrifft, da die Abkühlung, welche der in fortschreitender Entzündung begriffene Gasstrahl an dem Rande der Ausflußöffnung erleidet, den gesuchten Werth etwas zu klein finden läßt.

Da in dem Explosionsgefäße von den oben angegebenen Dimensionen die Entfernung von der in der Achse des Gefäßes befindlichen Funkenbahn bis zu der Glaswandung nur 8,5 Millimeter beträgt, so läßt sich behaupten,

daß die Zeit, in welcher die gesammte Gasmasse in jenem Gefäße zur vollständigen Verbrennung gelangte und daher ihr Temperaturmaximum erreichte, nicht mehr als $\frac{1}{4000}$ Secunde betrug.

Betrachtet man durch eine mit bekannter Geschwindigkeit rotirende stroboscopische Scheibe, die mit radialen Ausschnitten versehen ist, eine weiße Fläche die durch das Licht des in dem erwähnten Gefäße explodirenden Knallgases beleuchtet wird, so findet man für die Dauer der dadurch hervorgebrachten noch sehr grellen Beleuchtung $\frac{1}{33}$ Secunde.

Während also die Maximumtemperatur der Verbrennung in höchstens $\frac{1}{4000}$ Secunde schon erreicht ist, erscheint die Temperatur nach Verlauf von $\frac{1}{33}$ Secunde so wenig gesunken, daß die Flamme immer noch eine grelle Beleuchtung hervorbringt.

Man sieht daraus, daß bei reinem Knallgas der in Frage stehende Fehler in den Druckmessungen wenig zu fürchten ist. Weniger günstig stellen sich diese Verhältnisse beim

1) Man sieht aus diesem Werthe, daß die Geschwindigkeiten, welche gewisse, auf der Sonnenoberfläche zu Zeiten bemerkbare, sich fortbewegende Lichterscheinungen zeigen, meistens viel höherer Ordnung sind, als die Geschwindigkeit, mit der sich chemische Processe in Gasgemengen fortplanzen. Das Feld der Hypothesen, welche einzelne dieser Lichterscheinungen auf chemische Vorgänge zurückzuführen suchen, erleidet dadurch eine erhebliche Beschränkung.

Kohlenoxydknallgase heraus, welches die geringe Entzündungsgeschwindigkeit von nicht einmal 1 Meter in der Secunde besitzt, dagegen aber, wie es scheint, erheblich langsam abkühlt. Dem ungeachtet darf man auch bei diesem Gase von Druckmessungen noch befriedigende Resultate erwarten, da die Uebereinstimmung zwischen den mit Wasserstoff und den mit diesem Gase erhaltenen Resultaten, welche wohl kaum auf Rechnung von Zufälligkeiten gesetzt werden kann, dies kaum bezweifeln läßt. Die Druckmessungen werden auf folgende Weise ausgeführt: Man läßt das zu explodirende Gemisch über Quecksilber in das Explosionsgefäß Fig. 1 Taf. III bis zu der beabsichtigten, durch einen Feilstrich bezeichneten Höhe aufsteigen, bringt die Quecksilberoberfläche im Gefäß mit der der Wanne in gleiches Niveau und verschließt das Gefäß mit der aufgeschliffenen Deckplatte Fig. 2. Diese besteht aus einer dicken Scheibe von Spiegelglas mit polirter Oberfläche. Auf dieselbe ist eine eiserne zweite Platte gekittet, von der zum Ueberschlagen des Funkens ein einserner bis über die Oberfläche der durchbohrten Glasscheibe hervorragender Stift ausgeht. Die Glasscheibe, welche man mit wenig Baumöl fettet, wird auf den mattgeschliffenen Rand des Explosionsgefäßes durch Anreiben unter dem Quecksilber zum Adhäreniren gebracht, das dadurch luftdicht verschlossene Gefäß aus dem Quecksilber entfernt und mit dem kleinen Glasaufsatz Fig. 3 versehen, wie es auf Fig. 4 ersichtlich ist. Dieser Glasaufsatz, der mit Wasser gefüllt wird, steckt waserdicht auf einem das Explosionsgefäß umschließenden Kautschuckwulst. Zur Druckmessung selbst wird die Hebelvorrichtung Fig. 4 Taf. III benutzt. Das fixirte Gewichtsstück *a* dient zum Balanciren des längeren Hebelarms, auf dessen Eintheilung das Gewichtsstück *b* verschiebbar ist, um den auf den Verschluss des Explosionsgefäßes lastenden Druck beliebig variiren zu können. Die Eisenplatte des Explosionsgefäßes, auf welche der Fortsatz *d* des Hebelarms drückt, ist im Centrum mit einem Korn versehen, um die konische Spitze dieses Forsatzes *d* stets genau concentrisch an dersel-

ben Stelle aufsetzen zu können. *c* ist eine Staniolbausche, welche mittelst eines durch den Boden des Explosionsgefäßes luftdicht hindurchgeführten Platindrathes mit dem Quecksilberinhalte des Gefäßes in leitender Verbindung steht. Um den Inductionsfunken durch die ganze Höhe der Gasssäule hindurchschlagen zu lassen, hat man daher nur nöthig den einen Zuleitungsdraht mit dem metallenen Hebelarm, den anderen mit der Staniolbausche zu verbinden. Wenn der durch das Abbrennen des Gases verursachte Druck geringer ist, als der von dem Hebelarm auf die Glasplatte ausgeübte, so verbrennt das Gas ohne erheblich hörbare Explosion und ohne das Absperrwasser im Glasaufsatz in Bewegung zu setzen; im entgegengesetzten Falle wird das Sperrwasser heftig und unter geräuschvoller Explosion emporgeschleudert. Die Druckgränzen, bei denen einerseits noch ruhige und andererseits schon mit starker Explosion verbundene Verbrennung eintritt, lassen sich durch wenige Versuche einander so nahe rücken, daß man das Mittel aus den beiden sich am Nächsten liegenden ohne erheblichen Fehler als den gesuchten Druck betrachten kann, wie folgende Versuche zeigen:

Cyngas mit Luft; Druck	{ 11,01 ruhige Verbrennung.
in Atmosphären	{ 10,90 heftige Explosion.
Kohlenoxyd mit Luft; Druck	{ 7,31 ruhige Verbrennung.
in Atmosphären	{ 7,22 heftige Explosion.
Kohlenoxyd mit Sauerstoff;	{ 10,20 ruhige Verbrennung.
Druck in Atmosphären	{ 10,04 heftige Explosion.
Wasserstoff mit Sauerstoff;	{ 9,56 ruhige Verbrennung.
Druck in Atmosphären	{ 9,46 heftige Explosion.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß man dem durch den Hebelarm gemessenen Drucke noch denjenigen hinzuzufügen hat, unter welchem sich das Gas befand, als es im Explosionsgefäße abgeschlossen wurde. Außerdem ist noch eine Correction anzubringen, welche sich auf die Adhäsion der das Gefäß verschließenden Glasplatte bezieht. Der Druck, welchen dieselbe nöthig hat, um abzureißen, muß nämlich bei der Explosion mit überwunden werden

und ist daher ebenfalls zu dem am Hebelarm gemessenen hinzuzuzaddiren. Die Gröfse der Adhäsion ist aber bekanntlich in erheblichem Maafse von der Zeit abhängig, während welcher der Druck wirkt. Um daher diese Gröfse so viel als möglich unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei den Versuchen bestanden, zu messen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Eine an der adhärennden Glasplatte durch Schnüre befestigte, auf einer Tischplatte ruhende Wageschale wurde nach und nach mit Gewichten beschwert und die Gränze gesucht, wo bei dem raschen Emporheben des Explosionsgefäßes die daran durch Adhäsion haftende Platte eben noch abrifs, ohne dafs die Wageschale merklich mit emporgehoben wurde. Das Gewicht, bei welchem dieser Punkt eintrat, wurde dem am Hebelarm gemessenen hinzugefügt. Die Unsicherheit, welche der auf diese Weise gefundene Correctionswerth immer noch mit sich bringt, fällt bei den Messungen nicht sehr erheblich ins Gewicht, da derselbe nur einen kleinen Bruchtheil von dem zu messenden Gesamtdruck ausmacht. Die Genauigkeit der auf diese Weise ausgeführten Druckmessungen ist zwar nur gering, aber immer noch, wie man wohl aus den nachfolgenden Versuchen schliessen darf, grofs genug, um die merkwürdige Gesetzmäfsigkeit erkennen zu lassen, von denen die Verbrennungserscheinungen der Gase beherrscht werden. Bei sämtlichen Versuchen betrug das Gasvolumen im Explosionsrohr 18,5 Cubikcentimeter. Die erzeugte cylindrische Flamme hatte eine Höhe von 8,15 Centimeter und einen Durchmesser von 1,7 Centimeter. Zu dem ersten und zweiten der folgenden sieben Versuche diente ein Gemenge von h Gewichtstheilen Kohlenoxydgas mit o Gewichtstheilen Sauerstoff, die gerade zur Verbrennung hinreichten; zu den Versuchen (3) bis (7) dasselbe Knallgasgemenge mit successiven Ueberschüssen von n Sauerstoff. P und P_1 sind bei diesen wie bei allen späteren Versuchen in Atmosphärendrucken angegeben.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7
h	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
o	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715
n	0,0000	0,0000	0,1850	1,4664	1,8620	2,9390	3,6960
P	0,9934	0,9804	0,9590	0,9658	0,9699	0,9763	0,9768
P_1	10,1197	10,5600	8,6940	8,1662	7,6057	6,5130	5,6867
$t^\circ \text{C.}$	4,5	10,0	10,7	8,5	8,8	8,6	10,0

Als Werthe der in die Berechnung eingehenden Constanten wurden zu Grunde gelegt:

$$\begin{array}{lll}
 \sigma_A = 0,1753 & s_A = 0,9674 & w = 2403 \\
 \sigma_s = 0,1547 & s_s = 1,1056 & \alpha = 0,00366 \\
 \sigma_n = 0,1547 & s_n = 1,1056 & H = 14,0000 \\
 \sigma_{\infty} = 0,1702 & s_{\infty} = 1,5202 & O = 8,0000
 \end{array}$$

Bei den folgenden Versuchen (8) und (9) war dem Gemisch von 1 Gewichtstheil Kohlenoxydgas mit 0,5715 Gewichtstheilen Sauerstoff statt des überschüssigen Sauerstoffs ein successiv wachsender Ueberschuss von n Gewichtstheilen Kohlenoxydgas und bei Versuch (10) und (11) statt dieses letzteren ein Ueberschuss von Stickstoff beigemischt.

	Versuch 8	Versuch 9	Versuch 10	Versuch 11
h	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
o	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715
n	1,0285	4,7444	1,8920	1,8920
P	0,9851	0,9791	0,9934	0,9802
P_1	8,7602	4,7008	7,2760	7,5720
$t^\circ \text{C.}$	8,0	7,7	4,5	10,0

Für Versuch (8) und (9) wird

$$\begin{array}{l}
 \sigma_A = 0,1753 \\
 s_A = 0,9674
 \end{array}$$

und für Versuch (10)

$$\begin{array}{l}
 \sigma_A = 0,1717 \\
 s_A = 0,9713
 \end{array}$$

Die folgenden Versuche (12) und (13) sind mit reinem elektrolytischen Knallgas; (14) mit demselben Gase und Stickstoff angestellt.

	Versuch 12	Versuch 13	Versuch 14
h	1,0000	1,0000	1,0000
o	8,0000	8,0000	8,0000
n	0,0000	0,0000	26,500
P	0,9736	0,9736	7,9684
P_1	9,7300	9,5140	7,2512
$t^\circ \text{C.}$	5,0	10,0	10,0

Die zur Berechnung dieser Versuche benutzten Werthe der in der Gleichung vorkommenden Constanten sind:

$$\begin{array}{lll}
 \sigma_h = 2,3910 & s_h = 0,06927 & w = 29629 \\
 \sigma_o = 0,1547 & s_o = 1,1056 & \alpha = 0,00366 \\
 \sigma_n = 0,1717 & s_n = 0,9713 & H = 1,0000 \\
 \sigma_P = 0,3621 & s_P = 0,62207 & O = 8,0000
 \end{array}$$

Die nachstehende Tabelle enthält die Berechnungen sämtlicher Versuche, geordnet nach den Temperaturmaximis $t_1 - t$ welche die einzelnen auf Volumina berechneten Gasgemische von 0° bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäße erreichen¹⁾. Columnne III giebt die Temperaturmaxima für die in Columnne I und II aufgeführten Gemische.

Num- mer des V er- suchs	I.	II.	III. $t_1 - t$	IV. x	V. Mittel	VI. Abwei- chung vom Mittel
2	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	3172° C.	0,351	0,3316	+ 0,0194
1	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2893° C.	0,319		- 0,0126
12	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2854° C.	0,338		+ 0,0064
13	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2833° C.	0,336		+ 0,0044
3	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,1079 Vol. O	2558° C.	0,314		- 0,0176

1) Die Verminderung, welche die Verbrennungswärme durch die kleine Temperaturerniedrigung t erleidet, ist bei der Rechnung als ganz unerheblich außer Acht gelassen.

Num- mer des Ver- suchs	I.	II.	III. $t_1 - t$	IV. x	V. Mittel	VI. Abwei- chung vom Mittel
8	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,6857 Vol. CO	2471° C.	0,460	0,5021	- 0,0421
4	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,8554 Vol. O	2325° C.	0,478		- 0,0241
5	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,0861 Vol. O	2117° C.	0,490		- 0,0121
11	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2563 Vol. N	2084° C.	0,515		+ 0,0129
14	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2599 Vol. N	2024° C.	0,547		+ 0,0449
10	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2563 Vol. N	1909° C.	0,470		- 0,0321
6	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,7145 Vol. O	1726° C.	0,520		+ 0,0179
7	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	2,1559 Vol. O	1460° C.	0,512		+ 0,0099
9	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	3,1629 Vol. CO	1146° C.	0,527		+ 0,0249

Aus Columnne III dieser Zusammenstellung ergibt sich:

1) dafs im richtigen Verhältnifs gemischtes Knallgas von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Mittel aus Versuchen (1) und (2) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfs sich von 0° C. auf

3033° C.

erhitzt, wobei die Abweichung vom Mittel bei den einzelnen Versuchen 4,58 Procent der ganzen Temperaturerhöhung beträgt;

2) dafs im richtigen Verhältnifs zusammengesetztes Knallgas von Wasserstoff und Sauerstoff im Mittel aus Versuch (12) und (13) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfs von 0° C. auf

2844° C.

erhitzt wird mit Abweichungen in den einzelnen Versuchen von 0,388 Procent der ganzen Temperaturerhöhung;

3) dafs im richtigen Verhältnifs zusammengesetztes Knall-

gas von Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft im Mittel aus Versuchen (10) und (11) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäß sich erhitzt von 0° C. auf 1997° C.

mit Abweichungen in den einzelnen Versuchen von 4,41 Procent der ganzen Temperaturerhöhung:

4) dafs im richtigen Verhältniß zusammengesetztes Knallgas von Wasserstoff und atmosphärischer Luft nach Versuch (14) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäß eine Erhitzung erleidet von 0° C. auf

$$2024^{\circ} \text{ C.}$$

Columbe IV und V läßt die sehr merkwürdige Thatsache erkennen,

5) dafs sowohl bei dem reinen Kohlenoxydknallgase, als auch bei dem Wasserstoffknallgase während des Temperaturmaximums $t_1 - t$, im Mittel aus (1), (2), (3), (12) und (13), von dem ganzen vorhandenen Wasserstoff oder Kohlenoxyd fast ganz genau nur der dritte Theil, nämlich

$$x = \frac{1}{3,015}$$

verbrennt, während die übrigen $\frac{2}{3}$ durch Erhitzen auf jene hohen Temperaturen von 2558° bis 3033° die Fähigkeit sich zu verbinden verloren haben;

6) dafs ferner bei denselben beiden Knallgasen, wenn 1 Vol. derselben successiv mit 0,686 bis 3,163 Vol. nicht mitverbrennenden Gases verdünnt wird und die Flammentemperatur in Folge dessen successiv von 2471° C. auf 1146° C. herabsinkt, bei allen Temperaturen innerhalb dieses Intervalls fast ganz genau die Hälfte des Kohlenoxyds oder Wasserstoffs, nämlich im Mittel aus allen Versuchen,

$$x = \frac{1}{1,992}$$

verbrennt, während in der anderen Hälfte Sauerstoff und Kohlenoxydgas oder Sauerstoff und Wasserstoff die Fähigkeit, sich mit einander zu verbinden, eingebüßt haben.

Die Verbrennungsproducte des reinen Kohlenoxydknallgases bestehen demnach bei 3033° C. aus;

Sauerstoff 1 Vol.

Kohlenoxyd 2 Vol.

Kohlensäure 1 Vol.

Eben so die des reinen Wasserstoffknallgases bei 2844° C.

Sauerstoff 1 Vol.

Wasserstoff 2 Vol.

Wasserdampf 1 Vol.

Innerhalb der Temperaturen von 2471° C. bis 1146° C. bilden sich aus den Kohlenoxydknallgasen folgende Verbrennungsproducte;

Sauerstoff 1 Vol.

Kohlenoxyd 2 Vol.

Kohlensäure 2 Vol.

und aus dem Wasserstoffknallgas bei 2024° C.

Sauerstoff 1 Vol.

Wasserstoff 2 Vol.

Wasserdampf 2 Vol.

Die der Columnne III und IV entnommene graphische Darstellung *A* Fig. 5 Taf. III, in der die Abscissen die Temperaturen, die Ordinaten dagegen die von 10 Volumen Wasserstoff oder Kohlenoxydgas bei diesen Temperaturen verbrennungsfähigen Volumina bedeuten, zeigt, daß der bei allmählich gesteigerter Temperatur unverbrennlich werdende Antheil des Gases nicht stetig wächst, sondern einer gebrochenen Linie entspricht. Die Curve *B* Fig. 5 stellt in der Abscissenlinie die Flammentemperaturen der untersuchten Kohlenoxydknallgase dar, bezogen auf die, einem Volumen derselben überschüssig beigemengten Gasvolumina, die den verticalen Ordinaten entsprechen. Wo zwei Versuche mit demselben Gasgemisch angestellt wurden, ist der aus beiden berechnete Mittelwerth eingetragen. In Curve *B* zeigt sich ein Wendepunkt, der mit der gebrochenen Stelle in Curve *A* zusammenfällt und der Temperatur entspricht, wo der verbrennungsfähige Antheil des Gases von $\frac{1}{3}$ auf $\frac{1}{2}$ überspringt. Faßt man das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so

ergiebt sich, daß die Verbrennung von Gasen auf ganz anderen Vorgängen beruht, als man bisher angenommen hat.

Wird Kohlenoxydknallgas entzündet und seine Temperatur dadurch von 0° auf 3033° C. gesteigert, so enthält es $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Kohlenoxydgases in unverbranntem und unverbrennlichem Zustande; die Temperatur 3033° C. erniedrigt sich jetzt durch Strahlung und Leitung auf 2558° C., ohne daß von diesen $\frac{2}{3}$ Kohlenoxydgas etwas verbrennen kann; sinkt die Temperatur um noch etwas weiter herab, so beginnt von Neuem eine Verbrennung, welche den weiteren durch Strahlung und Leitung bedingten Wärmeverlust ersetzt und die Temperatur von 2558° C. wiederherstellt, ohne eine Erhitzung über diese Temperatur bewirken zu können; daher folgt auf die von 3033° C. stetig abnehmende Temperatur abermals eine so lange constant bleibende von 2558° C., bis gerade die Hälfte des Kohlenoxydgases verbrannt ist; es tritt jetzt eine dritte Phase ein, bei der bis zur Abkühlung des entflammten Gemisches auf mindestens 1146° C. wiederum gar keine Verbrennung erfolgt. Da das Gasgemisch nach dem Erkalten ganz aus Kohlensäure besteht, so müssen sich diese abwechselnden Phasen constanter und abnehmender Temperaturen auch noch unterhalb 1146° C. wiederholen, bis der letzte Antheil des Gases verbrannt ist.

Wenn die Kohlensäure bei allmählich gesteigerter Temperatur in derselben Weise in Sauerstoff und Kohlenoxyd zerfällt, wie sie aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bei dem Uebergange aus hohen in niedere Temperaturen entsteht, so muß eine Reihe specifischer Gewichtsbestimmungen dieses Gases, je nach den Temperaturen, bei denen jede derselben ausgeführt wird, folgende Werthe¹⁾ geben:

bei 0° 1,5202

zwischen 1146° und 2558° 1,2162

zwischen 2558° und 3033° 1,1402.

In Folge der Zersetzung des Wasserdampfs würde man für das specifische Gewicht desselben finden

1) Abgesehen von dem Einflusse, welchen die kleine Abweichung vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ausüben würde.

bei 150°	0,6221
bei 1874°	0,4977
bei 2024°	0,4666.

Die discontinuirliche, gleichsam stufenweise erfolgende Verbrennung eines gleichförmigen Gemenges brennbarer Gase mit Sauerstoff gehört einer Klasse von Erscheinungen an, die unter ein eigenthümliches, bei einer anderen Gelegenheit¹⁾ von mir nachgewiesenes Gesetz fällt, welches sich dahin aussprechen läßt:

dafs unter den dazu günstigen Umständen Verbindungen, die sich in einem vollkommen homogenen Gasgemenge gleichzeitig neben einander bilden, in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnifs zu einander stehen und dafs diese stöchiometrischen Verhältnisse bei dem Hinzutreten eines dritten, an Menge stetig wachsenden, die Homogenität des Gemenges nicht störenden Körpers sprunghaft sich ändern.

Ich lasse zum leichteren Verständniß der zu erklärenden Erscheinungen einige der Beobachtungen hier folgen, welche ich zur Begründung des erwähnten Gesetzes bereits an einem anderen Orte publicirt habe²⁾:

Entzündet man ein gleichförmiges Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, welches weniger von diesem letzteren enthält als zur Verbrennung eines jeden der beiden andern Gase erforderlich ist, so sind drei Fälle denkbar: der Sauerstoff verbrennt ganz mit dem einen oder ganz mit dem andern oder mit beiden zugleich. Der Versuch zeigt, dafs die Verbrennung beider erfolgt; der Versuch zeigt aber auch, dafs die Mengen, welche sich der Sauerstoff von den überschüssig vorhandenen Gasen zur Verbrennung auswählt, in einem einfachen atomistischen Verhältnifs zu einander stehen und dafs diese mit dem Sauerstoff sich verbindenden Gasmengen bei allmählicher Vermehrung eines der Gemengtheile im Gemisch nicht stetig wachsen oder abnehmen, sondern in Intervallen plötzlich von einem einfachen

1) Liebig's Ann. Bd. LXXXV, S. 137.

2) Gasometrische Methoden, S. 273.

Atomverhältnifs auf ein anderes einfaches überspringen. Der Sauerstoff theilte sich dabei in das überschüssig dargebotene Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas in Verhältnissen, die folgenden Atomzahlen der gebildeten Verbrennungsproducte entsprechen:

Da bisher keine einzige Verbindung von Wasser und Kohlensäure hat hervorgebracht werden können, so ist man genöthigt anzunehmen, daß sich schon zwischen den unverbundenen Atomen überwiegende, einfachen Atomenverhältnissen entsprechende Anziehungen bilden, ohne daß wir im Stande sind, die Bedingungen herbeizuführen, unter denen die jenen Anziehungen entsprechenden atomistischen Verbindungen wirklich zu Stande kommen, demnach die chemischen Kräfte im Stande sind einander benachbarte Atome, mögen diese später an der Verbindung theilnehmen oder nicht, schon vor der Vereinigung zu Systemen in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zu ordnen, nach welchen dann die Verbindung leichter erfolgt als nach anderen.

Fast man von diesen Gesichtspunkten ausgehend die Gasverbrennung ins Auge, so begegnet man ganz ähnliche Beziehungen. Denken wir uns eine Anzahl Kohlenoxyd- und Sauerstoffatome

$\text{CO}, \text{O}; \text{CO}, \text{O}; \text{CO}, \text{O}; \text{CO}, \text{O}; \text{CO}, \text{O}; \text{CO}, \text{O};$
immer höheren Temperaturen ausgesetzt, so wird ein Punkt eintreten, wo das erste Atomenpaar CO, O zu CO_2 verbrennt. Die Resultirende der Kräfte zwischen den Atomen

mufs jetzt eine ganz andere seyn, als zwischen den ursprünglichen

Sie kann eine solche seyn, die unzureichend ist, die beiden dem Kohlensäureatom benachbarten Atomenpaare innerhalb der Temperaturintervalls von 3033°C. bis 2558°C. zu Kohlensäure zusammenzuführen. Wenn sich daher derselbe Vorgang in der ganzen Gasmasse wiederholt hat, kann

nur gerade der dritte Theil des Gases zu Kohlensäure verbrannt seyn, wie es der Versuch in der That zeigt. Warum sich unter den obwaltenden Verhältnissen dieser Einfluß der Anziehungen gerade nur auf drei Atomenpaare und nicht weiter erstreckt, läßt sich theoretisch eben so wenig begründen, als es überhaupt möglich ist, in irgend einer bereits zu Stande gekommenen Verbindung die Anzahl der darin zusammentretenden Atome *a priori* voraus zu bestimmen. Um ferner zu begreifen, daß unterhalb der Temperaturgränze 2538° C. zunächst nur gerade die Hälfte der ganzen Gasmasse verbrennen kann, darf man in ähnlicher Weise nur annehmen, daß die unter dieser Temperatur wieder möglich gewordene Bildung eines weiteren Kohleensäureatoms ein neues Gleichgewicht der Kräfte hervorruft und dadurch zur Entstehung der durch vorwiegende Anziehungen mit einander verknüpften Atomenpruppe

Veranlassung giebt, in der die neue Resultirende aller vorhandenen Kräfte jetzt auch innerhalb des noch niedrigeren Temperaturintervalls von 2471° bis mindestens 1146° C. keine Kohlensäurebildung mehr zu Stande bringen kann.

Diese Erklärung findet eine gewichtige Stütze in der That Sache, daß nicht nur die Temperaturintervalle, innerhalb welcher die verschiedenen Verbrennungsphasen erfolgen, sondern auch die Entzündungstemperaturen von den Anziehungen abhängen, welche Gruppen benachbarter Atome, namentlich auch solcher, welche an den gebildeten Verbindungen gar nicht theilnehmen, auf einander ausüben. Jedermann weiß, daß sich Phosphor erst bei Temperaturen zwischen 20° und 30° mit reinem Sauerstoff zu phosphoriger Säure verbindet, daß ein kleiner Zusatz von verschiedenen Kohlenwasserstoffgasen diese Verbindungsfähigkeit zwischen 20° und 30° aufhebt und über 30° hinaus erhöht, daß endlich eine Beimischung von Stickstoff die Temperatur, wo das Leuchten des Phosphors beginnt, weit unter 20° herabdrückt.

Es dürfte kaum nöthig seyn, hier noch zu bemerken,

dafs die in vorstehender Arbeit befolgte Methode zur Bestimmung der Flammentemperaturen nur auf solche Knallgasgemenge anwendbar ist, bei denen zwei und nicht mehr Elemente zur Verbrennung gelangen, da man nicht anzugeben im Stande ist, welche von den verschiedenen unter diesen Umständen möglichen Verbrennungsproducten während der successiven Phasen der Verbrennung auftreten. Dagegen lassen sich die Flammentemperaturen t_1 von Knallgasgemengen mit nur zwei sich verbindenden Elementen mit Hilfe der nachstehenden Formel berechnen, wenn zuvor der aus kleinen ganzen Zahlen zusammengesetzte Coëfficient $\frac{m}{n}$, welcher den innerhalb einzelner Temperaturintervalle verbrennungsfähigen Antheil des Gases angiebt, durch Versuche ein für allemal bestimmt ist.

$$t_1 = \frac{\frac{m}{n} H w}{\sigma_0 \frac{m}{n} (H + O) + \sigma_1 \left(1 - \frac{m}{n}\right) H + \sigma_2 \left(1 - \frac{m}{n}\right) O + \sigma_3 q}$$

In dieser Formel bedeuten die grofsen lateinischen Buchstaben die Atomgewichte der zusammen verbrennenden Gase, σ_0 σ_1 σ_2 σ_3 die den einzelnen Gasen entsprechenden specifischen Wärmen und q die Gewichtsmenge eines beigemischten nicht verbrennlichen Gases, ausgedrückt in der H und O zu Grunde liegenden Einheit.

5.

6.

7.