3. *Die Entzündungstemperaturen von Gasgemischen; von K. George Falk.*

Einleitung.

Zu wiederholten Malen ist die Bestimmung der Entzündungstemperatur des Knallgases zum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gemacht worden.¹⁾ Im allgemeinen wurden zwei verschiedene Methoden befolgt. Das Gas wurde entweder in eine Kugel eingeschmolzen und dann einem Bade von bekannter Temperatur ausgesetzt, oder es wurde durch eine Röhre geleitet, welche von außen bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt wurde. Auf Grund der ersten Methode fand V. Meyer, zuerst im Verein mit Krause und später im Verein mit Askenasy, daß die Entzündungstemperatur (absolute) des reinen Knallgases zwischen 791 und 879° (oder 518 bis 606° C.) liege; Emich dagegen erreichte ein ziemlich konstantes Resultat von 862° (oder 589° C.). Für Gemische, die einen Überschuß von Sauerstoff bis zu 80,4 Proz. enthielten, fand Emich 844—881° (oder 571—608° C.), und bei einem Überschuß von Sauerstoff bis zu 67,7 Proz. 848—880° (oder 575—607° C.). Eine Anzahl Werte, die nach der zweiten Methode für das Gemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ gefunden wurden, sind die folgenden:

Mallard u. Le Chatelier	823° (oder 550° C.)
Bodenstein	926—983° (oder 653—710° C.)
Mitscherlich	947° (oder 674° C.)
V. Meyer u. Freyer	ca. 973° (oder 700° C.)
Gautier u. Helier	1113° (oder 840° C.)
Helier	1118° (oder 845° C.).

1) F. E. Mallard u. H. Le Chatelier, *Compt. rend.* **91.** p. 825; *Bull. soc. chim.* **39.** p. 2; H. Helier, *Ann. de chim. et phys.* (7) **10.** p. 521; A. Gautier u. H. Helier, *Compt. rend.* **122.** p. 566; V. Meyer u. A. Krause, *Ann.* **264.** p. 85; V. Meyer u. P. Askenasy, *ibid.* **269.** p. 49; V. Meyer u. F. Freyer, *Ber.* **25.** p. 622; V. Meyer u. W. Raum, *ibid.* **28.** p. 2804; A. Mitscherlich, *ibid.* **26.** p. 163; M. Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **29.** p. 665; F. Emich, *Monatsh.* **21.** p. 1061; und andere mehr.

Ogleich eine beträchtliche Anzahl Untersuchungen über die Bestimmung der Entzündungstemperaturen von Gemischen aus Wasserstoff und Sauerstoff angestellt worden sind, so hat man sich bisher verhältnismäßig wenig mit Gemischen aus anderen Gasen beschäftigt. V. Meyer und Krause ermittelten, daß die Entzündungstemperatur des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2$ zwischen 791 und 879° (absolut) liegt. Mallard und Le Chatelier fanden etwa 923° für ein Gemisch, das aus 70 Proz. Kohlenoxyd und 30 Proz. Sauerstoff bestand. Auch konstatierten sie, daß eine Verdünnung dieses Gemisches, sowohl als auch des Knallgasgemisches, mit einem der aktiven Gemengteile oder mit einem indifferenten Gase, die Entzündungstemperatur nur unbedeutend modifizierte.

Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate variieren beträchtlich infolge des ungenauen Verfahrens bei der Erhitzung des Gases, infolge der katalytischen Wirkung der Gefäßwände, und infolge der Möglichkeit der ruhigen Vereinigung der Gase vor der Entzündung.

Prof. W. Nernst setzt die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches gleich der Temperatur, bei welcher das längere Zeit sich selbst überlassene Gasgemisch sich von selbst entzündet (die katalytische Wirkung der Gefäßwände ist dabei eliminiert). Um nun den Einwänden gegen die bisher verwandten Methoden zu begegnen, schlug Nernst vor, die zur Entzündung des Gases benötigte Hitze durch die adiabatische Komprimierung des Gases selbst zu erzeugen. Der erste Teil dieser Untersuchung (Tabb. 1—8) wurde im Physikalisch-Chemischen Institut zu Berlin ausgeführt, der übrige Teil an der Columbia-Universität zu New York.

Beschreibung der Apparate und der Versuchsanordnung.

Vier Apparate, die im allgemeinen nach demselben Prinzip, aber von verschiedener Größe konstruiert waren, wurden zu diesen Experimenten benutzt. Apparat III erscheint in der nachstehenden Fig. 1 und bedarf keiner weiteren Erklärung. Das Gas war in dem Zylinder eingeschlossen und wurde durch ein auf den Kolben herabfallendes Gewicht adiabatisch komprimiert. Die Dimensionen waren die folgenden:

	Apparat			
	I	II	III	IV
Innere Länge des Zylinders . .	20,82	23,06	25,460	24,142 cm
Lichte Weite des Zylinders und Durchmesser des Kolbens . . .	2,50	4,40	2,580	5,078 „
Wandstärke des oberen Teiles des Zylinders	0,51	0,73	1,325	1,278 „
Wandstärke des unteren Teiles des Zylinders	0,51	0,73	2,823	3,276 „
Entfernung vom unteren inneren Rande des Einlaßrohres zum Boden des Zylinders	14,22	18,67	19,500	18,640 „
Stärke des Zylinderbodens . . .	1,22	1,02	3,513	5,163 „
Totallänge des Kolbens	26,04	26,25	37,688	36,405 „
Das in jedem Experiment benutzte Gasvolumen, unter atmosphärischem Druck	69,8	283,9	101,7	377,5 ccm
Größe des benutzten Gewichtes .	25	38	22,7	31,8 kg

Um die Dichtigkeit des Apparates zu sichern, war der Kolben mit zwei Dichtungsnuten versehen, die Hanf- oder Lederringe enthielten. Lanolin wurde als Schmiermittel benutzt. Der Ring *A* (aus Messing in Apparat I und II, aus Asbestpappe mit Stellschraube in Apparat III und IV) war so an der Kolbenstange angebracht, daß er sich nur schwer auf- und abschieben ließ. Derselbe diente dazu, den niedrigsten Stand anzugeben, der bei jedem einzelnen Experiment erreicht wurde, indem er durch die Abwärtsbewegung des Kolbens in die Höhe geschoben wurde und dann beim Kolbenaufhub in derselben Höhe verblieb.

Fig. 1.

Der zur Verwendung kommende Wasserstoff und Sauerstoff wurde entweder auf elektrolytischem Wege aus Ätznatron dargestellt oder Bomben entnommen; das Kohlenoxyd wurde

wurde durch das Eintropfen von Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure gewonnen. Wenn Stickstoff zur Verwendung kam, wurden die Gemische mit Luft an Stelle des Sauerstoffs hergestellt. Bei den in den Tab. 1—8 angeführten Versuchen wurden die Gase erst kurz vor Eintritt in den Zylinder gemischt, bei den späteren wurden die Mischungen in einem mit einer Skala versehenen Glasgasometer vorgenommen. Die Gase waren jedesmal mit Wasserdampf bei der Temperatur des Arbeitsraumes gesättigt, um vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

Die Versuchsanordnung war wie folgt:

Die Einführung des Gemisches in den Zylinder wurde mittelst eines dünnen Gummischlauches bewerkstelligt, welcher durch das Einlaßrohr *E* hindurchführte und bis auf den Boden des Zylinders herabreichte. Der Kolben war so eingestellt, das die untere Fläche desselben sich gerade über der Öffnung des Einlaßrohres befand. Die verdrängte Luft entwich durch das Einlaßrohr an der Außenwandung des Gummischlauches hin. Sowie ein genügendes Volumen des Gemisches eingeführt worden war, um eine vollständige Verdrängung der Luft zu gewährleisten, wurde der Gummischlauch rasch zurückgezogen, und der Kolben über die Öffnung des Einlaßrohres hinweg herabgedrückt. Dann wurde die Entfernung des Kolbenendes vom Boden des Zylinders gemessen und daraus das Anfangsvolumen des Gemisches berechnet. Das Gewicht wurde hierauf auf den Kolben fallen gelassen, wobei die durch die Komprimierung entwickelte Wärme das Gemisch entzündete und die Abwärtsbewegung des Kolbens (durch die Gewalt der Explosion) inhibierte. Der Stand des verschiebbaren Ringes ergab die Endstellung des Kolbens (im Augenblick der Entzündung) und daraus das Endvolumen. Die Anfangstemperatur des Gemisches wurde der Zimmertemperatur gleichgerechnet. Der Anfangsdruck war jedesmal größer als eine Atmosphäre und wurde berechnet durch Division der Entfernung des unteren Randes des Einlaßrohres vom Boden des Zylinders durch h_1 der Anfangshöhe des eingeschlossenen Gemisches.

Die in den Tab. 1—8 angegebenen Entfernungen wurden mit einem Stahlstab gemessen, dessen Vernier Ablesungen bis zu einem Zehntel Millimeter gestattete, bei den übrigen Ex-

perimenten wurde ein Stahlstab mit einem Vernier verwandt, der Ablesungen bis zu 0,01 mm ermöglichte. Eine solche Genauigkeit der Ablesungen ist vielleicht bei diesem Verfahren kaum von nöten, trotzdem schien es angezeigt, die eigentlichen experimentellen Messungen so genau wie möglich zu machen.

Berechnung der Resultate.

Die in den Berechnungen benutzten Formeln sind:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{k-1} \quad \text{und} \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^k,$$

bei denen

T_1 die Anfangstemperatur (absolute) des Gemisches darstellt.

T_2 die Entzündungstemperatur (absolute).

h_1 die Höhe des Anfangsvolumens des Gemisches in Zentimetern (Höhen können anstatt der Volumina verwandt werden, da der Durchmesser konstant ist).

h_2 die Endhöhe des Gemisches (bei der Entzündungstemperatur) in Zentimetern.

p_1 der Anfangsdruck des Gases in Atmosphären.

p_2 der Druck des Gases in Atmosphären bei der Entzündungstemperatur.

l die Entfernung in Zentimetern, durch die das Gewicht herabfiel (nur bei Apparat I für das Gemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ verwendet, Tab. 2).

k das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Bei den zur Verwendung kommenden Gasen (H_2 , O_2 , CO , N_2) ist $k = 1,4$ angenommen.¹⁾ Da diese Gase diatomisch sind, so hat k bei allen den gleichen Wert. Hierbei kommt die Möglichkeit eines kleinen Fehlers in Frage. Die Gase sind mit Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und werden dann adiabatisch komprimiert. Die Temperatursteigerung, die auf diese Weise herbeigeführt wird, ist dieselbe bei den diatomischen Gasen; da aber Wasserdampf triatomisch ist, so wird er nicht bis zu derselben Temperatur erhitzt und setzt folglich die Temperatur des Gemisches herunter. Da die Gase bei ge-

1) Die bei diesem Verfahren mögliche Fehlerquelle wird später besprochen.

wöhnlicher Temperatur (17—23° C.) gesättigt wurden, ist die Quantität des vorhandenen Wasserdampfes genau bestimmbar und gestattet die nötige Korrektur. Da $k = 1,29$ für Wasserdampf, kann die Zunahme in der Temperatur des Wasserdampfes als auch der anderen vorhandenen Gase berechnet werden, und da die spezifischen Wärmen derselben bekannt sind, so kann vermittelt der Mischungsmethode die Temperatur des Gemisches am Entzündungspunkt bestimmt werden. Diese Entzündungstemperatur ist niedriger als die unter der Annahme berechnete, daß der Wasserdampf keinen Einfluß auf die Erhitzung ausübt, aber der Unterschied ist gering. Die Korrektur zeigt sich, im einzelnen auf einen bestimmten Fall angewendet, wie folgt. Bei einer Anfangstemperatur von 293° (20° C.) sind die Temperaturen, die durch dieselbe Kompression in einem diatomischen ($k = 1,4$) und in einem triatomischen ($k = 1,29$) Gase hervorgerufen wurden:

$k = 1,4$	$k = 1,29$
736°	571°
842	630
931	678
1009	718

Für das Gemisch $4\text{H}_2 + \text{O}_2$, Tab. 1, war das Mittel der berechneten Entzündungstemperaturen 874°, wenn von der Korrektur für Wasserdampf abgesehen wurde. Der Punkt, bis zu welchem die Temperatur des Wasserdampfes unter denselben Druckverhältnissen zunimmt, ist 647°. 1 ccm des Gemisches enthält 0,072 mg H_2 , 0,286 mg O_2 und 0,0173 mg H_2O . Die spezifische Wärme in Tausendsteln von Kalorien ist bei einem konstanten Volumen von Wasserstoff bei 874° gleich 2,75, von Sauerstoff bei 874° gleich 0,17 und von Wasserdampf bei 647° gleich 0,38.¹⁾

Nach der Mischungsmethode ist die korrigierte Entzündungstemperatur des Gemisches $4\text{H}_2 + \text{O}_2$:

$$\frac{0,0173 \times 0,38 \times 647 + 0,072 \times 2,75 \times 874 + 0,286 \times 0,17 \times 874}{0,0173 \times 0,38 + 0,072 \times 2,75 + 0,286 \times 0,17} = 868^\circ.$$

Das Verfahren ist genau dasselbe bei den anderen Gemischen, aber nur die korrigierten endgültigen Durchschnittsresultate

1) F. E. Mallard u. H. Le Chatelier, Compt. rend. 96. p. 1358.

werden angegeben werden. Die Korrekturen sind klein und in allen Fällen von derselben Größenordnung.

Experimentelle Ergebnisse.

Die vollständigen Resultate werden, nach Erörterung der möglichen Fehlerquellen, in Gruppen eingereiht und besprochen werden. Die korrigierten Werte von T_2 beziehen sich auf die eben erklärte auf Wasserdampf zurückzuführende Korrektur.¹⁾

Tabelle 1.

$4\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat I.

h_1 (cm)	h_2 (cm)	p_1 (Atm.)	p_2 (Atm.)	T_1 (abs.)	T_2 (abs.)
10,78	0,66	1,32	65,9	293	896
10,48	0,70	1,36	60,0	291	859
8,78	0,52	1,62	84,7	293	908
8,60	0,64	1,65	62,8	294	831

Mittelwert 874

T_2 (korrigiert) = 868°

Tabelle 2.

$2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat I.

h_1	h_2	l (cm)	p_1	p_2	T_1	T_2
8,86	0,74	48,1	1,61	51,9	292	788
8,55	0,59	—	1,66	70,2	293	854
8,51	0,59	63,2	1,67	70,1	293	852
8,17	0,62	63,2	1,74	64,3	293	822
8,05	0,59	—	1,77	68,6	293	833
7,74	0,57	67,2	1,84	70,8	290	823
7,60	0,59	52,7	1,87	68,6	292	809
7,24	0,63	63,2	1,96	59,9	293	778
7,12	0,58	—	2,00	66,8	293	799
6,88	0,54	67,8	2,07	72,9	293	811
6,57	0,56	86,0	2,16	68,0	293	785
6,53	0,46	67,8	2,18	89,3	292	844
6,30	0,55	74,7	2,26	68,5	290	769
6,16	0,56	52,7	2,31	66,3	295	770
5,91	0,44	63,2	2,38	91,7	293	828
4,78	0,38	63,2	2,98	103,0	293	807

Mittelwert 811

T_2 (korrigiert) = 806°

1) Die abkühlende Einwirkung des Wasserdampfes auf die Gase geht fortwährend von Beginn der Kompression an vor sich, aber das Endresultat ist wesentlich dasselbe, wenn, wie bei den angeführten Berechnungen, angenommen wird, daß die Totalwirkung erst bei dem Endvolumen erfolgt.

Tabelle 3.

 $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat I.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
10,47	0,86	1,36	44,9	290	788
9,98	0,79	1,43	49,6	290	800
6,54	0,61	2,18	60,2	290	749
6,29	0,49	2,26	80,6	290	805

Mittelwert 786

 T_2 (korrigiert) = 781°

Tabelle 4.

 $4\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,91	0,97	1,25	57,4	293	874
14,82	1,00	1,26	54,9	297	873
14,81	0,96	1,26	58,2	294	878
13,45	0,80	1,39	72,2	296	915
12,58	0,75	1,48	76,8	296	913
10,71	0,66	1,74	86,2	296	902

Mittelwert 893

 T_2 (korrigiert) = 887°

Tabelle 5.

 $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_1
15,07	1,24	1,24	40,9	293	796
15,06	1,17	1,24	44,3	292	811
15,04	1,06	1,24	50,9	293	847
15,03	1,08	1,24	49,6	293	840
14,71	1,16	1,27	44,5	293	809
14,67	1,11	1,27	47,2	293	823
14,22	1,02	1,31	52,5	293	841
13,83	1,10	1,35	46,7	293	807
13,74	1,06	1,36	49,1	293	817
12,65	1,01	1,47	50,8	293	805
12,30	0,91	1,51	58,1	291	825
12,18	0,92	1,53	57,0	293	823
11,57	0,89	1,61	58,5	291	812
9,31	0,70	2,01	75,1	292	822

Mittelwert 819

 T_2 (korrigiert) = 814°

Tabelle 6.
H₂ + O₂. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,98	1,24	1,25	40,8	295	799
14,95	1,28	1,25	39,0	296	791
14,88	1,24	1,30	40,1	296	789
13,91	1,17	1,34	43,0	296	797
13,66	1,21	1,37	40,7	298	786
13,41	0,12	1,39	45,0	296	799
11,95	0,97	1,56	52,6	296	808
Mittelwert					796
T_2 (korrigiert) =					791°

Tabelle 7.
H₂ + 2O₂. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,32	1,16	1,30	44,0	296	809
14,16	1,15	1,32	44,3	299	816
13,84	1,19	1,35	41,9	299	798
13,17	1,06	1,42	48,3	294	806
13,09	1,05	1,42	48,8	296	812
12,69	1,05	1,47	48,2	296	802
12,11	1,00	1,54	50,6	296	803
11,81	0,93	1,58	55,2	296	818
Mittelwert					808
T_2 (korrigiert) =					803°

Tabelle 8.
H₂ + 4O₂. Apparat II.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,05	1,09	1,24	49,0	296	846
13,83	1,00	1,35	53,4	296	848
13,63	0,98	1,37	54,6	296	848
12,79	0,93	1,46	57,3	296	845
12,43	0,87	1,50	60,8	296	858
Mittelwert					849
T_2 (korrigiert) =					844°

Tabelle 9.
2H₂ + O₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,78	1,076	1,32	51,7	290	827
13,48	1,004	1,45	55,0	291	822
13,31	0,994	1,47	55,6	290	819
13,29	0,979	1,47	56,6	291	826
Mittelwert					823
T_2 (korrigiert) =					818°

Tabelle 10.

 $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat IV.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,50	1,185	1,29	43,0	291	793
					T_2 (korrigiert) = 788°

Tabelle 11.

 $4\text{H}_2 + \text{O}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,12	0,852	1,38	70,4	293	901
13,92	0,906	1,40	64,2	294	877
13,75	0,903	1,42	64,2	294	874
					Mittelwert 884
					T_2 (korrigiert) = 878°

Tabelle 12.

 $6\text{CO} + \text{O}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,88	0,669	1,31	100,8	289	1000
14,48	0,651	1,35	103,8	291	1006
14,31	0,669	1,36	99,1	291	991
13,86	0,575	1,41	121,4	290	1036
13,33	0,537	1,46	103,1	290	979
					Mittelwert 1002
					T_2 (korrigiert) = 994°

Tabelle 13.

 $4\text{CO} + \text{O}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,70	0,900	1,24	67,9	290	910
14,86	0,833	1,31	74,0	289	915
14,83	0,837	1,31	73,3	290	916
14,09	0,869	1,38	68,1	292	890
12,73	0,740	1,52	81,6	289	902
					Mittelwert 907
					T_2 (korrigiert) = 901°

Tabelle 14.

2CO + O₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_1
15,13	0,975	1,29	59,9	290	869
14,71	0,891	1,33	67,4	292	896
14,63	0,960	1,33	60,3	290	862
14,40	0,878	1,36	68,3	290	888
13,99	0,908	1,39	67,0	291	869
13,80	0,851	1,41	69,8	293	893
13,55	0,807	1,44	74,7	292	903
13,47	0,887	1,45	65,4	292	867
12,37	0,785	1,58	75,0	291	877

Mittelwert 880

 T_2 (korrigiert) = 874°

Tabelle 15.

CO + O₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,39	0,860	1,27	72,1	288	913
15,35	0,938	1,27	63,6	292	893
14,68	0,857	1,33	71,0	289	901
14,49	0,861	1,35	70,3	290	897
13,87	0,825	1,41	73,3	290	897
13,85	0,782	1,41	78,8	290	916

Mittelwert 903

 T_2 (korrigiert) = 897°

Tabelle 16.

CO + O₂. Apparat IV.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,88	0,811	1,25	73,4	289	925
14,25	0,827	1,31	70,5	292	912

Mittelwert 918

 T_2 (korrigiert) = 912°

Tabelle 17.

H₂ + O₂ + N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
13,90	1,083	1,40	50,0	294	816
13,89	1,046	1,40	52,5	293	824
13,78	1,041	1,42	52,6	294	826
13,64	1,003	1,43	55,2	293	832

Mittelwert 825

 T_2 (korrigiert) = 820°

Tabelle 18.

$\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,60	0,982	1,34	58,5	292	860
14,16	0,913	1,38	63,9	293	877
14,14	1,007	1,38	55,7	294	846
13,80	0,971	1,41	58,1	293	847
13,75	0,962	1,42	58,7	293	849
Mittelwert					856
T_2 (korrigiert) =					851°

Tabelle 19.

$\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,18	0,863	1,38	69,2	294	901
14,15	0,808	1,38	75,8	294	924
13,92	0,802	1,40	76,1	294	921
13,85	0,786	1,41	78,2	294	926
13,67	0,815	1,43	73,9	294	908
Mittelwert					916
T_2 (korrigiert) =					910°

Tabelle 20.

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,65	1,061	1,33	52,5	294	840
14,22	1,035	1,37	53,7	294	839
14,00	0,957	1,39	59,6	294	860
13,84	0,895	1,41	65,2	292	873
13,58	0,953	1,44	59,2	294	849
Mittelwert					852
T_2 (korrigiert) =					846°

Tabelle 21.

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,27	0,797	1,37	77,5	294	930
14,16	0,829	1,38	73,2	294	915
14,10	0,813	1,38	75,1	294	921
13,95	0,793	1,40	77,4	294	926
13,90	0,736	1,44	87,8	294	952
Mittelwert					929
T_2 (korrigiert) =					922°

Tabelle 22.

 $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,10	1,009	1,38	55,5	294	844
14,08	0,974	1,38	58,3	294	856
14,06	1,051	1,39	52,4	294	830
14,04	1,025	1,39	54,8	294	838
Mittelwert					842
T_2 (korrigiert) = 837°					

Tabelle 23.

 $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 4\text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,26	0,833	1,37	72,9	292	913
14,18	0,849	1,38	70,8	294	904
13,90	0,753	1,40	83,1	294	944
13,85	0,824	1,41	73,2	293	909
13,20	0,734	1,48	84,4	293	931
Mittelwert					920
T_2 (korrigiert) = 914°					

Tabelle 24.

 $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,03	0,806	1,39	75,9	293	919
13,90	0,819	1,40	73,9	293	910
13,78	0,786	1,42	78,0	293	921
13,28	0,719	1,47	87,1	293	941
Mittelwert					923
T_2 (korrigiert) = 917°					

Tabelle 25.

 $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,05	0,708	1,39	91,0	293	968
13,72	0,691	1,42	93,3	293	968
13,22	0,712	1,48	88,1	293	943
12,95	0,631	1,51	103,4	293	931
Mittelwert					965
T_2 (korrigiert) = 958°					

Tabelle 26.

CO + O₂ + N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,12	0,691	1,38	94,3	293	980
13,96	0,689	1,40	94,3	293	976
13,63	0,621	1,43	108,0	293	1008
13,37	0,656	1,46	99,3	293	979
Mittelwert					986
T_2 (korrigiert) = 979°					

Tabelle 27.

CO + O₂ + 2N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,96	0,544	1,30	134,9	293	1108
14,38	0,496	1,36	151,2	291	1119
13,98	0,581	1,39	119,8	292	1042
12,48	0,441	1,56	168,4	292	1112
Mittelwert					1094
T_2 (korrigiert) = 1085°					

Tabelle 28.

4CO + O₂ + N. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,53	0,773	1,34	81,6	292	944
13,96	0,771	1,40	80,6	292	930
13,94	0,789	1,40	78,0	292	921
13,34	0,735	1,46	84,6	292	931
Mittelwert					932
T_2 (korrigiert) = 925°					

Tabelle 29.

4CO + O₂ + 2N₂. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
15,22	0,819	1,28	76,6	292	940
14,58	0,787	1,34	79,6	292	939
13,90	0,733	1,40	86,1	292	947
13,63	0,692	1,43	92,8	292	962
Mittelwert					947
T_2 (korrigiert) = 940°					

Tabelle 30.

 $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,30	1,081	1,36	50,7	294	826
14,13	1,075	1,38	50,8	294	824
14,02	1,104	1,39	48,8	294	813
13,98	1,093	1,39	49,5	294	815
13,76	1,075	1,42	50,3	294	815
13,74	1,101	1,42	48,6	294	807
					Mittelwert 817
					T_2 (korrigiert) = 812°

Tabelle 31.

 $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,19	0,974	1,37	58,5	294	858
14,16	1,019	1,38	54,8	294	842
14,03	0,965	1,39	58,9	294	858
13,94	0,923	1,40	62,6	294	871
13,63	0,955	1,43	59,1	294	851
					Mittelwert 856
					T_2 (korrigiert) = 851°

Tabelle 32.

 $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,24	0,891	1,37	66,3	294	891
13,93	0,831	1,40	72,5	294	908
13,90	0,822	1,40	73,5	294	911
13,84	0,815	1,41	74,3	294	913
13,78	0,852	1,42	69,7	294	895
					Mittelwert 904
					T_2 (korrigiert) = 898°

Tabelle 33.

 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,63	0,883	1,33	67,9	294	904
14,18	0,921	1,38	63,2	293	875
13,91	0,862	1,40	68,8	293	891
13,86	0,901	1,41	64,6	293	874
13,54	0,893	1,44	64,8	294	872
					Mittelwert 883
					T_2 (korrigiert) = 877°

Tabelle 34.

 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,19	0,749	1,37	84,5	294	954
14,09	0,756	1,38	83,1	293	944
13,78	0,771	1,42	80,1	294	932
13,76	0,716	1,42	88,8	294	959
13,66	0,750	1,43	83,0	293	936
Mittelwert					945
T_2 (korrigiert) =					938°

Tabelle 35.

 $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 2\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,02	0,942	1,39	61,0	293	863
13,98	0,857	1,39	69,6	293	895
13,87	0,947	1,41	60,2	293	857
13,86	0,919	1,41	62,8	293	867
13,85	0,855	1,41	69,5	293	893
Mittelwert					875
T_2 (korrigiert) =					869°

Tabelle 36.

 $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 + 4\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,42	0,845	1,35	71,8	292	908
13,98	0,895	1,39	65,4	292	877
13,91	0,844	1,40	70,9	292	896
Mittelwert					894
T_2 (korrigiert) =					888°

Tabelle 37.

 $2\text{H}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{CO}$. Apparat III.

h_1	h_2	p_1	p_2	T_1	T_2
14,59	1,051	1,34	53,1	291	834
13,75	1,039	1,42	52,7	291	818
13,17	0,947	1,48	59,0	290	831
12,61	0,887	1,55	63,6	289	836
Mittelwert					830
T_2 (korrigiert) =					825°

Von Interesse ist der Einfluß der Anfangstemperatur auf die Entflammung. Wenn die Anfangstemperatur höher als die des Arbeitsraumes war, waren direkte Versuchsdaten für die Entzündungstemperaturen der verschiedenen Gemische nicht zu erlangen, da das zur Dichtmachung als auch als Schmiermittel verwandte Lanolin schmolz und dadurch Undichtheiten in dem Zylinder eintraten. Ein anderes Schmiermittel aber, das bei diesen höheren Temperaturen zweckdienlich gewesen wäre, konnte nicht gefunden werden. Nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß der Einfluß einer Veränderung der Anfangstemperatur in den Daten mit eingeschlossen ist. Nehmen wir die Sachlage in einem Experiment in dem Augenblick, wo der Kolben bei der Abwärtsbewegung einen Punkt erreicht, der halbwegs zwischen dem Ausgangspunkt und dem Boden des Zylinders liegt. In dem Moment ist $h_2 = \frac{1}{2} h_1$ und

$$\begin{aligned}\log T_2 &= \log T_1 + 0,4(\log h_1 - \log \tfrac{1}{2} h_1) \\ &= \log T_1 + 0,12041.\end{aligned}$$

Ist $T_1 = 290^\circ$, so ist $T_2 = 383^\circ$.

Betrachten wir nun diesen Wert von T_2 als die Anfangstemperatur des Gemisches, welches bei weiterer adiabatischer Kompression explodiert, sowie die Entzündungstemperatur erreicht ist. Die letztere ist offenbar dieselbe Entzündungstemperatur, welche ermittelt wurde, wenn wir annahmen, daß der Versuch von der Temperatur des Arbeitsraumes ausging. Diese Methode, das Problem zu behandeln, ist statthaft, da der einzige während der Dauer eines Experimentes veränderliche Faktor der Druck ist, welcher aber die Entzündungstemperatur nicht beeinflußt. Auf ähnliche Weise kann man durch Einteilung eines einzelnen Experimentes in eine unendliche Reihe besonderer Versuche, in denen T_1 (die Anfangstemperatur) der Reihe nach um einen geringen Bruchteil gesteigert wird, annehmen, daß die Anfangstemperaturen aller der Gasgemische von der gewöhnlichen bis zur Entzündungstemperatur variieren. Der Einfluß des Gasdruckes in irgend einem Gemisch auf die Entzündungstemperatur dieses Gemisches ist so gering, wenn er überhaupt existiert, daß er empirisch nicht zu ermitteln ist. (Dies bezieht sich natürlich nur direkt auf die hohen Druckverhältnisse, unter denen die

Entzündungstemperaturen bestimmt wurden. Die theoretische Seite wird jedoch später zur Besprechung gelangen.)

Mögliche Fehlerquellen.

Die Besprechung der möglichen Fehlerquellen wendet zunächst unsere Aufmerksamkeit der Berechnungsmethode zu, ob es nämlich zulässig ist, für den k -Wert zwischen der gewöhnlichen Temperatur und der Entzündungstemperatur 1,4 anzunehmen. Die früher über diesen Gegenstand angestellten Versuche zeigten eine bedeutende Verkleinerung des k -Wertes bei steigender Temperatur. Neuere Arbeiten hingegen, besonders die von Kalähne¹⁾, weisen ein anderes Resultat auf. Kalähne fand, indem er das Verhalten der Luft vermittelt der Resonanzmethode untersuchte, daß bei 723° (450° C.) keine Verminderung von k beobachtet werden konnte und daß bei 1173° (900° C.) $k = 1,39$ war. Die Abnahme war so gering, daß nur die genauesten Messungen dieselbe nachwiesen. In neuerer Zeit sind keine Untersuchungen über Wasserstoff und Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen gemacht worden, aber die für Luft erlangten Resultate können zweifelsohne auch auf jene angewendet werden. Es scheint also, daß k für die hier benutzten Temperaturen zwischen einem Werte von etwas mehr als 1,40 und einem von 1,395 schwankt. Vermehrung des Druckes erhöht jedoch den Wert von k ein wenig, so daß 1,4 weniger als 0,1 Proz. von dem wahren in dieser Untersuchung verwandten Wert von k abweicht. Die für Wasserdampf benötigte Korrektur ist schon besprochen und in der Bestimmung der Endresultate in Betracht gezogen worden. Die Entzündungstemperaturen werden alle in demselben Maße dadurch modifiziert.

Bei den in diesen Versuchen verwandten Kompressionen ist immer eine Möglichkeit vorhanden, daß bei der Abwärtsbewegung des Kolbens Kompressions- und Reflexionswellen gebildet werden.²⁾ Diese Wellen würden eine höhere Temperatur des Gemisches ergeben, als die nach der gewöhnlichen

1) A. Kalähne, Ann. d. Phys. 11. p. 225. 1903.

2) Auf die Möglichkeit dieses sowie auch des folgenden Fehlers wurde Schreiber dieses auch von Prof. E. Jouguet aufmerksam gemacht.

adiabatischen Formel berechnete. Es gibt keine Gleichung, welche diese Wellen berücksichtigte, die, falls sie beträchtlich wären, die Resultate ungültig machen würden. Die experimentellen Resultate zeigen jedoch, daß letzteres nicht der Fall ist. Die Anfangshöhe h_1 variierte bei den verschiedenen Gemischen und sogar bei demselben Gemisch. Eine beträchtliche, durch diese Wellen hervorgerufene Wirkung würde bei den verschiedenen Höhen bedeutende Differenzen aufweisen. Die angestellten Versuche zeigen jedoch, daß keine regelmäßigen Differenzen bei den verschiedenen Werten von h_1 beobachtet werden können, so daß diese Wirkung sehr klein sein muß. Wie groß oder klein nun auch der dadurch veranlaßte Fehler sein mag, so bewirkt er jedenfalls eine zu niedrige Ansetzung der berechneten Temperaturen.

Beim Herabfallen des Gewichtes ist die Möglichkeit vorhanden, daß die Explosion nicht genügend Kraft entwickelt, die Abwärtsbewegung des Kolbens sofort zu inhibieren. Es wurde aber gefunden (ausführliche Angabe in Tab. 2), daß das Herabfallen des Gewichtes aus verschiedenen Höhen keinen nennenswerten Unterschied in den Entzündungstemperaturen machte. Es bleibt aber noch die Möglichkeit eines kleinen konstanten Fehlers. Dieser würde dahin führen, die berechnete Temperatur etwas höher als die tatsächlichen Entzündungstemperaturen zu machen, d. h., dieser Fehler würde dem früheren gerade entgegengesetzt sein und ihn so neutralisieren. Diese beiden Fehlerquellen, wenn sie überhaupt bestehen, müssen gering sein und in entgegengesetzten Richtungen ihre Wirkung ausüben, so daß man den Einfluß auf die berechneten Entzündungstemperaturen völlig außer Betracht lassen kann.

Daß keine Wärmestrahlung oder sonstiger Wärmeverlust während der Komprimierung eintritt, ist auch erwiesen, denn die ihrer Größe nach so verschiedenen Apparate ergeben wesentlich dieselben Resultate.

Betrachtung der Resultate.

Wenn in der folgenden Betrachtung der Resultate die Entzündungstemperatur eines Gemisches in mehr als einem Apparat bestimmt wurde, wurde das in den verschiedenen Apparaten erhaltene Durchschnittsresultat gewählt. Es ist

nicht möglich, mit Bestimmtheit anzugeben, daß ein Apparat genauere Resultate ergab als ein anderer, und in jedem Falle wiesen die Resultate so geringe Schwankungen auf, daß irgend eine andere Durchschnittsberechnung keinen erkennbaren Unterschied zeigen würde. Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen beziehen sich auf die Tabellen, die eine ausführliche Darstellung der Experimente enthalten.

Tabelle A.
Wasserstoff und Sauerstoff.

	T_z
$4\text{H}_2 + \text{O}_2$ (1, 4, 11)	878
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (2, 5, 9)	813
$\text{H}_2 + \text{O}_2$ (3, 6, 10)	787
$\text{H}_2 + 2\text{O}_2$ (7)	803
$\text{H}_2 + 4\text{O}_2$ (8)	844

Die unten abgebildete Kurve (Fig. 2) zeigt die Entzündungstemperaturen der verschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffgemische.

Fig. 2.

Die Entzündungstemperatur des Gemisches $H_2 + O_2$ liegt niedriger als die der anderen Gemische. Dieses Minimum der Temperatur entspricht einem Maximum der Affinität, wie es sich klar aus der Kurve ergibt, in welcher die relativen Wasserstoff- und Sauerstoffvolumina in den verschiedenen Gemischen als Abszissen und die Entzündungstemperaturen als Ordinaten eingetragen sind. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß das erste bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff sich entwickelnde Produkt Wasserstoffsuperoxyd ist, das dann permanent bleibt oder sich zersetzt, wobei die Vollständigkeit dieser zweiten Reaktion von den Verhältnissen abhängt. Diese Theorie ist keine neue, aber bisher fehlte ihr der experimentelle Nachweis. Sie wurde zuerst von Mendelejeff aufgestellt¹⁾: . . . „Ebenso kann angenommen werden, daß Wasserstoff mit Sauerstoff sich zunächst (in gleichen Volumen: H_2 und O_2) zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet, welches durch die freiwerdende Wärme in Wasser und Sauerstoff zerfällt, um so mehr, als durch diese Annahme die Bildung der Spuren von Wasserstoffhyperoxyd bei fast allen Verbrennungs- und Oxydationsprozessen wasserstoffhaltiger Körper, in Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds, sich auf das einfachste erklären läßt, während die Bildung des Hyperoxyds aus Wasser, wenn dieses direkt entstehen würde, eine Reaktion wäre, die bis jetzt nicht beobachtet werden konnte.“ Die experimentellen Arbeiten Traubes²⁾, und in neuerer Zeit diejenigen Englers³⁾, haben viel zur Geltendmachung dieser Ansicht beigetragen.

1) Dieser Auszug ist aus der deutschen Übersetzung der Grundlagen der Chemie von Mendelejeff p. 337. In der Anmerkung unter dem Text heißt es: „Daß ursprünglich Wasserstoffhyperoxyd entsteht und erst durch Zersetzung desselben Wasser, ist die Ansicht, welche ich stets vertreten habe (schon in den ersten Auflagen dieses Buches), und welche, besonders seit den Arbeiten von Traube, sich zu verbreiten beginnt. . . . Vielleicht wird auch die Theorie der Explosion des Knallgases und des Brennens von Wasserstoff an Klarheit gewinnen und sich mehr dem wahren Sachverhalt nähern, wenn die ursprüngliche Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und seine nachfolgende Zersetzung berücksichtigt wird.“

2) M. Traube, Berichte 15. p. 659; 16. p. 1201; 18. p. 1881; 22. p. 1496; 26. p. 1471.

3) C. Engler u. J. Weissberg, „Vorgänge der Autoxydation“.

Tabelle B.

Kohlenoxyd und Sauerstoff.

	T_z
$6\text{CO} + \text{O}_2$ (12)	994
$4\text{CO} + \text{O}_2$ (13)	901
$2\text{CO} + \text{O}_2$ (14)	874
$\text{CO} + \text{O}_2$ (15, 16)	904

Vermittelst der Kurve (Fig. 3) und durch Extrapolation, wie es in dem punktierten Teile angedeutet ist, können die Entzündungstemperaturen der verschiedenen Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff bestimmt werden.

Fig. 3.

Maximalaffinität zeigt das Gemisch $2\text{CO} + \text{O}_2$. Die Verdoppelung des Volumens des Kohlenoxyds oder des Sauerstoffs

verursacht dieselbe Steigerung in den Entzündungstemperaturen der resultierenden Gemische.

Tabelle C.

Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

	T_2 (beob.)	T (ber.)
$H_2 + O_2 + N_2$ (17)	820	817
$H_2 + O_2 + 2N_2$ (18)	851	847
$H_2 + O_2 + 4N_2$ (19)	910	907
$2H_2 + O_2 + N_2$ (20)	846	843
$2H_2 + O_2 + 4N_2$ (21)	922	933
$H_2 + 2O_2 + N_2$ (22)	837	833
$H_2 + 2O_2 + 4N_2$ (23)	914	923

Die Werte von T (berechnet) werden mit Hilfe der empirischen Gleichung

$$(a) \quad T = T_c + 30n$$

erlangt, worin T die berechneten Entzündungstemperaturen bezeichnet, T_c die aus der Kurve (Fig. 2) erhaltenen Entzündungstemperaturen der unverdünnten Wasserstoff-Sauerstoffgemische, und n das Volumen des indifferenten Gases dividiert durch Volumen des geringeren der beiden aktiven Bestandteile.

$$\left(n = \frac{\text{Volumen des indifferenten Gases}}{\text{Volumen von } H_2 \text{ oder } O_2 \text{ (dem jeweilig in kleineren Mengen vorhandenen Gase)}} \right).$$

Da Stickstoff nur als ein indifferentes Gas wirkt, so kann man mit Hilfe der oben angeführten Gleichung (a) in Verbindung mit der Kurve (Fig. 2) auf sehr einfache Weise die Entzündungstemperatur irgend eines aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Gemisches (unverdünnt oder auch in Gegenwart eines indifferenten Gases) berechnen. Diese Gleichung läßt die Grenze der Entzündungsfähigkeit unberücksichtigt, aber solch eine Grenze muß ohne Zweifel für die Gemische existieren, welche einen Überschuß eines der Gemengteile enthalten.

Tabelle D.

Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff.

	T_2 (beob.)	T (ber.)
$2CO + O_2 + N_2$ (24)	917	914
$2CO + O_2 + 2N_2$ (25)	958	954
$CO + O_2 + N_2$ (26)	979	984
$CO + O_2 + 2N_2$ (27)	1085	1064
$4CO + O_2 + N_2$ (28)	925	921
$4CO + O_2 + 2N_2$ (29)	940	941

Die Werte von T (berechnet) werden mit Hilfe der empirischen Gleichung

$$(b) \quad T = T_c + 80 n'$$

erhalten, in welcher T die berechneten Entzündungstemperaturen bezeichnet, T_c die aus der Kurve (Fig. 3) sich ergebenden Entzündungstemperaturen der Gemische ohne das indifferente Gas, und $n' = \frac{\text{Volumen des indifferenten Gases}}{\text{Volumen des Kohlenoxyds}}$. Mit Zuhilfenahme der Kurve (Fig. 3) und Gleichung (b) kann man die Entzündungstemperaturen irgend eines aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bestehenden Gemisches (entweder unverdünnt oder mit Zusatz eines indifferenten Gases) berechnen, bis zu einem Punkte, wo die Entzündungsfähigkeit aufhört.

Tabelle E.

Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff.

	T (beob.)	T_a (ber.)	T_b (ber.)
$H_2 + O_2 + CO$ (30)	812	817	984
$H_2 + O_2 + 2CO$ (31)	851	847	914
$H_2 + O_2 + 4CO$ (32)	898	907	921
$2H_2 + O_2 + 2CO$ (33)	877	873	954
$2H_2 + O_2 + 4CO$ (34)	938	933	941
$H_2 + 2O_2 + 2CO$ (35)	869	863	944
$H_2 + 2O_2 + 4CO$ (36)	888	923	894
$2H_2 + 3O_2 + 2CO$ (37)	825	822	1030

Die unter T_a (ber.) angegebenen Werte wurden aus Gleichung (a) und der Kurve (Fig. 2) gewonnen, unter der Annahme, daß Kohlenoxyd als neutrales Gas wirkt, die unter T_b (ber.) angeführten Werte wurden aus Gleichung (b) und der Kurve (Fig. 3) berechnet und Wasserstoff als neutrales Gas betrachtet. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmt der experimentell nachgewiesene Wert in jedem Falle mit den niederen der berechneten Werte überein, woraus hervorgeht, daß die Entzündungstemperatur durch zwei der Bestandteile bestimmt wird, während der dritte nur als indifferentes Gas wirkt. Dies gilt offenbar auch bei Beimischung von Stickstoff, Kohlensäure oder irgend einem anderen indifferenten Gase, so daß man zur Berechnung der Entzündungstemperatur irgend eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff und einem indifferenten Gase, nur zuerst die Entzündungstemperatur des

Wasserstoffs und Sauerstoffs zu berechnen braucht, unter der Annahme, daß der übrige Teil des Gemisches indifferent ist (Fig. 2, Gleichung (a)), und dann dasselbe Verfahren bei Kohlenoxyd und Sauerstoff anzuwenden, unter der Annahme, daß die anderen Bestandteile indifferent sind (Fig. 3, Gleichung (b)). Die niedrigere von diesen beiden Temperaturen ist die gewünschte Entzündungstemperatur des Gemisches.

Eine Anzahl Versuche wurden mit Wasserstoff- und Stickstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-, und Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen angestellt, aber in keinem Fall konnte auch nur die leiseste Spur einer unter den beschriebenen Bedingungen stattfindenden Reaktion nachgewiesen werden.

„Producer gas“, welches in Gasmaschinen zur Verwendung kommt, besteht im wesentlichen aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Die in dieser Untersuchung angeführten Resultate zeigen, wie die Entzündungstemperatur irgend eines solchen Gemisches berechnet werden kann. Eine allgemeine Besprechung dieses Teiles der Untersuchung würde, ohne eine große Anzahl von Gasanalysen und einer vollständigen Angabe des Betriebes der Maschine, von geringem Werte sein.

Einige Klarheit dürfte sich durch die hier angeführten Resultate über die Ursachen von Grubenexplosionen verbreiten lassen.

Theoretische Betrachtungen.

Betrachten wir eine bimolekulare Reaktion, welche in einem homogenen gasförmigen Systeme vor sich geht. Es sei r ein bestimmtes Volumen des Gemisches bei der Entzündungstemperatur, x der Volumteil eines der Bestandteile, y der Volumteil des anderen ($x + y = r$). Wenn dann v die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Entzündungstemperatur bezeichnet, und k die entsprechende Geschwindigkeitskonstante, so ergibt sich:

$$v = kxy = kx(r - x),$$

$$\frac{dv}{dx} = -kx + k(r - x) = 0, \quad x = \frac{r}{2} \quad \text{und} \quad y = \frac{r}{2};$$

oder, damit die Geschwindigkeit bei der Entzündungstemperatur ein Maximum sei, müssen die beiden Bestandteile in gleichen Volumen oder Volumteilen vorhanden sein. Die Maximal-

reaktionsgeschwindigkeit stimmt offenbar mit der größten Affinität überein, oder mit der niedrigsten Entzündungstemperatur eines Gemisches, das aus diesen beiden Gemengteilen besteht. Umgekehrt, wenn ein Gemisch zweier Gase die niedrigste Entzündungstemperatur bei gleichen Volumen aufweist, so muß die Reaktion zwischen denselben bimolekular sein. Die niedrigste Entzündungstemperatur bei Sauerstoff-Wasserstoffgemischen wurde für das Gemisch festgestellt, welches gleiche Volumina der zwei Gase enthielt. Die Reaktion zwischen denselben ist daher eine der zweiten Ordnung. Bodenstein¹⁾ maß direkt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoff und Sauerstoff und kam zu dem Schlusse, daß sie trimolekular sei. Rowe²⁾ dagegen fand bei Nachrechnung von Bodensteins Resultaten, daß die Konstante ebensowohl für eine bimolekulare als für eine trimolekulare stimmt. Er nimmt jedoch an, da Wasserstoffsuperoxyd sich mit großer Schnelligkeit bei höheren Temperaturen zersetzt³⁾, daß es überhaupt nicht gebildet werden kann, und daß die Reaktion daher trimolekular ist. Die aus der Bestimmung der Entzündungstemperaturen der verschiedenen Wasserstoff-Sauerstoffgemische sich ergebenden Resultate beweisen, daß die Reaktion bimolekular sein muß, und daß Wasserstoffsuperoxyd das zuerst gebildete Produkt ist, wenn es sich auch sofort wieder zersetzt.

Die Entzündungstemperatur entspricht einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn ein indifferentes Gas hinzukommt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Gasen bei der ursprünglichen Entzündungstemperatur geringer, und eine höhere Temperatur ist erforderlich, die nötige Geschwindigkeit zu erreichen und die Entzündung herbeizuführen.

Bei der eben betrachteten bimolekularen Reaktion ergibt sich:

$$v = kx(r - x),$$

oder bei gleichen Volumen der Gase

$$x = \frac{r}{2} \quad \text{und} \quad v = \frac{kr^2}{4}.$$

1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 665.

2) A. W. Rowe, Zeitschr. f. physik. Chem. 59. p. 41.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 46. p. 720.

Nehmen wir das Vorhandensein eines indifferenten Gases an, das ein Drittel des Volumens r einnimmt, so folgt:

$$x_1 + y_1 = \frac{2r}{3},$$

und für die Maximalgeschwindigkeit v_1

$$x_1 = y_1 = \frac{r}{3},$$

und folglich

$$v_1 = k_1 x_1 y_1 = k_1 x_1 \left(\frac{2r}{3} - x_1 \right).$$

Bei der Entzündungstemperatur eines Gemisches, das kein indifferentes Gas enthält, ist

$$k_1 = k \quad \text{und} \quad v_1 = \frac{k r^2}{9},$$

oder die Reaktionsgeschwindigkeit des mit einem indifferenten Gase verdünnten Gemisches ist ein $\frac{4}{9}$ tel, da

$$\left(\frac{v_1}{v} = \frac{\frac{k r^2}{9}}{\frac{k r^2}{4}} = \frac{4}{9} \right)$$

der Reaktionsgeschwindigkeit des unverdünnten Gemisches bei der Entzündungstemperatur des letzteren. Um die Geschwindigkeit des ersteren zu erhöhen, bis die Geschwindigkeit des letzteren (oder Entzündung) erreicht ist, erfordert eine Steigerung der Temperatur. Experimentell wurde nachgewiesen, daß diese 30° beträgt (Gleichung (a)). Ein Steigen der Temperatur dieses Gemisches von 10° vergrößert die Reaktionsgeschwindigkeit um $\sqrt[3]{\frac{9}{4}}$, oder der Geschwindigkeitskoeffizient ist gleich 1,31 zwischen den Grenzpunkten 787 und 820° (den Entzündungstemperaturen der Gemische $\text{H}_2 + \text{O}_2$ und $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$).

Ferner sind noch die Druckverhältnisse zu besprechen. Wenn man die von Hrn. Nernst entwickelten theoretischen Ansichten¹⁾ beibehält, so würde man erwarten, daß die Entzündungstemperaturen unabhängig vom Drucke wären. Die Werte p_2 in den Tabellen geben aber nur die obere Grenze der Drucke wieder, da eine Undichtigkeit im Zylinder p_1 und

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 28. p. 1519.

folglich auch p_2 erniedrigen. Die Entzündungstemperatur irgend eines Gemisches ist den Tabellen nach unabhängig vom Druck. Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Gemische wurde der Druckeinfluß außer acht gelassen, da die Drucke im großen einander ungefähr glichen, und nur in wenigen Gemischen große Abweichungen zeigten. Es muß aber betont werden, daß der Einfluß des Druckes, wenn man ihn berücksichtigt, sich darin zeigen würde, daß der Temperaturkoeffizient pro 10^0 Steigerung etwas kleiner ausfallen würde als angegeben ist.

Kommen wir wieder auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit zurück, so ersehen wir aus den folgenden Tabellen einige der berechneten Werte, zusammen mit den Entzündungstemperaturen der Gemische, welche andeuten, innerhalb welcher Temperaturgrenzen diese Werte Geltung behalten:

		Temperatur- koeffizient pro 10^0 Steigerung	Zwischen den Temperatur- grenzen
($H_2 + O_2$	und $H_2 + O_2 + N_2$)	1,31	787—820
($H_2 + O_2 + N_2$	„ $H_2 + O_2 + 2N_2$)	1,21	820—851
($H_2 + O_2 + 2N_2$	„ $H_2 + O_2 + 3N_2$)	1,16	851—880 (ca.)
($H_2 + O_2 + 3N_2$	„ $H_2 + O_2 + 4N_2$)	1,13	880—910

Der Temperaturkoeffizient verringert sich von 1,31 bei ca. 800^0 bis zu 1,13 bei ca. 900^0 . Eine Tabelle der Geschwindigkeitsverhältnisse für eine Reihe von Reaktionen in Abständen von 10^0 wird von van't Hoff gegeben.¹⁾ Diese Verhältnisse variieren nicht besonders bei verschiedenen Reaktionen und liegen beinahe alle zwischen 2. und 3. bei Temperaturen, die nicht weit von der gewöhnlichen Temperatur entfernt sind. Bei zwei Reaktionen sind jedoch die Verhältnisse auch für höhere Temperaturen angegeben; für die Zersetzung des Phosphins zwischen den Temperaturen 583 und 785^0 ist das Verhältnis pro 10^0 Steigerung 1,2, und für die Zersetzung von Arsin zwischen 529 und 640^0 pro 10^0 Steigerung 1,23. Diese Temperaturkoeffizienten (oder Verhältnisse)

1) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie 1. p. 225.

sind beinahe genau dieselben wie die bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gefundenen.

Der Einfluß, welchen die Beimischung eines Überschusses eines der aktiven Bestandteile ausübt, ist nun zu erörtern. Wenn einer dieser Bestandteile (x) in doppelt so großer Quantität als der andere (y) vorkommt, dann ist $x + y = r$; aber $x = 2r/3$ und $y = r/3$ und $v_2 = k_2 xy = (2 k_2 r^2)/9$ (da die Reaktion bimolekular ist). Auf die Wasserstoff-Sauerstoffgemische angewandt bei gleichem Volumen der beiden Gase, ergibt sich $v = kr^2/4$, und daher bei derselben Temperatur ($k_2 = k$), $v_2/v = \frac{8}{9}$. Für die Gemische $H_2 + O_2$ und $H_2 + O_2 + N_2$ ist

$$\frac{v_1}{v} = \frac{\frac{k r^2}{9}}{\frac{k r^2}{4}} = \frac{4}{9},$$

wie schon vorhin erwiesen wurde, so daß eine Steigerung von 30° genügt, um die Geschwindigkeit von v_1 zu erhöhen und es v gleich zu machen. Das Verhältnis von v_2/v ist halb so groß als das Verhältnis v_1/v , so daß die halbe Steigerung in der Temperatur genügen sollte, oder 15° , die Geschwindigkeiten auszugleichen. Bei dem Gemisch $4H_2 + O_2$ oder $H_2 + 4O_2$ ist gleicherweise

$$v_3 = k_3 \times \frac{4r}{5} \times \frac{r}{5} = \frac{4 k_3 r^2}{25},$$

und wenn $k_3 = k$, so ist $v_3/v = \frac{1}{25}$. Da 15° einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von $\frac{1}{9}$ entspricht, so ist, um einer Erhöhung von $\frac{9}{25}$ zu entsprechen, $15 \times \frac{9/25}{1/9} = 49^\circ$ benötigt. Die berechneten und die experimentell nachgewiesenen Temperaturen sind wie folgt:

	Experimentell nachgewiesen	Berechnet
$H_2 + O_2$	787	
$H_2 + 2O_2$	803	802
$2H_2 + O_2$	813	
$H_2 + 4O_2$	844	836
$4H_2 + O_2$	878	

Die Entzündungstemperaturen der Gemische, die einen Überschuß an Sauerstoff enthalten, stimmen ziemlich genau mit den berechneten Entzündungstemperaturen überein; diejenigen jedoch von Gemischen, in denen Wasserstoff im Über-

schuß vorkommt, zeigen gar keine Übereinstimmung. In der Tat stimmen die einen Überschuß an Wasserstoff enthaltenden Gemische besser überein, wenn man den überschüssigen nicht zur Reaktion mit dem Sauerstoff erforderlichen Wasserstoff als indifferent ansieht, indem dann das Gemisch $H_2 + O_2 + 3H_2$ dem Gemisch $H_2 + O_2 + 3N_2$ usw. entspricht. Man hat gegenwärtig vom theoretischen Standpunkte aus keine Erklärung für dieses abnorme Verhalten des Wasserstoffs.¹⁾ Das einzig Gewisse scheint, daß ein Überschuß von Wasserstoff oder Sauerstoff die Entzündungstemperatur des Gemisches $H_2 + O_2$ gleichmäßig beeinflussen sollte, daß das aber nicht der Fall ist. Aus den experimentellen Versuchen zu schließen, ist diese Regellosigkeit auf den Wasserstoff als Ursache zurückzuführen. Man muß jedoch berücksichtigen, daß das auf rein experimentelle Versuche basierte Verfahren die Entzündungstemperaturen verschiedener Gemische (Fig. 2, Gleichung (a)) zu berechnen, seine Geltung hat, auch wenn die Theorie gegenwärtig nicht genügend entwickelt ist, um die aus den Versuchen sich ergebenden Schlüsse zu bestätigen.

Dasselbe Verfahren kann auch bei einer trimolekularen Reaktion angewandt werden. Da für die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff die experimentellen Daten erhältlich sind, wollen wir nur eine Reaktion betrachten, in welcher zwei Moleküle des einen Bestandteiles mit einem eines anderen reagieren, obgleich das Raisonement natürlich auch bei anderen Fällen gilt. Es sei x die vorhandene Menge der ersteren Substanz und y die der letzteren, indem beide als Bruchteile eines bestimmten Volumens r gemessen werden, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Entzündungstemperatur (k ist bei dieser Temperatur konstant):

$$v = kx^2y = kx^2(r - x),$$

$$\frac{dv}{dx} = 2kx(r - x) - kx^2 = 0 \quad \text{und} \quad x = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{2}{3}r.$$

Die Gleichung $x = 0$ hat keine physikalische Bedeutung, aber bei der Gleichung $x = \frac{2}{3}r$ ist v ein Maximum.

1) Die Ursache hiervon kann nicht auf größere Wärmeausstrahlung aus dem ein großes Volumen Wasserstoff enthaltenden Gemisch zurückgeführt werden, da unter anderen das Gemisch $2H_2 + O_2 + 4N_2$ dasselbe relative Verhalten zeigt.

Eine Substanz muß daher in zweimal so großem Volumen als die andere vorhanden sein, damit die Reaktion mit Maximalgeschwindigkeit in einer trimolekularen Reaktion vor sich gehe, und umgekehrt eine Reaktion, welche bei einer gegebenen Temperatur mit der Maximalgeschwindigkeit vor sich geht, wenn zwei Volumen einer Substanz mit einem einer anderen reagieren, muß eine der dritten Ordnung sein. Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff, bei der sich die Maximalgeschwindigkeit (oder niedrigste Entzündungstemperatur) aus dem Gemisch $2\text{CO} + \text{O}_2$ ergibt, ist trimolekular, und die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, bei der die Maximalgeschwindigkeit nicht aus dem Gemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, sondern aus dem Gemisch $\text{H}_2 + \text{O}_2$ erhellt, kann nicht trimolekular sein.

Der Wert von v für das Gemisch $2\text{CO} + \text{O}_2$ ist bei der Entzündungstemperatur:

$$v = k \times \left(\frac{2r}{3}\right)^2 \times \frac{r}{3} = \frac{4k r^3}{27}.$$

Wenn ein indifferentes Gas beigemischt wird, das ein Viertel des Gesamtvolumens einnimmt, ist die Geschwindigkeit:

$$v_1 = k_1 \times \left(\frac{r}{2}\right)^2 \times \frac{r}{4} = \frac{k_1 r^3}{16},$$

oder bei der Entzündungstemperatur des ersten Gemisches

$$k_1 = k \quad \text{und} \quad \frac{v_1}{v} = \frac{27}{64}.$$

Bei derselben Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ $\frac{27}{64}$ tel so groß als die des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2$. Experimentell (Gleichung (b)) wurde nachgewiesen, daß eine Erhöhung der Temperatur von 40° dieselbe Geschwindigkeit bei dem ersten Gemisch hervorrief als bei dem zweiten, wodurch dann die Entzündung in beiden Fällen erfolgte. Für eine Steigerung von 10° ist daher der Temperaturkoeffizient innerhalb der Grenzwerte der Entzündungstemperaturen dieser Gemische gleich $\sqrt[4]{\frac{64}{27}} = 1,24$. Für andere Gemische wurden die folgenden Werte erhalten:

	Temperatur- koeffizient pro 10° Steigerung	Zwischen den Temperatur- grenzen
$(2\text{CO} + \text{O}_2 \quad \text{und} \quad 2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2)$	1,24	874—917
$(2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \quad \text{,,} \quad 2\text{CO} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2)$	1,18	917—958
$(2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \quad \text{,,} \quad 2\text{CO} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2)$	1,14	958—1000 (ca.)

Der Temperaturkoeffizient schwankt zwischen 1,24 bei ca. 900° und 1,14 bei ca. 1000° , Werte, die denen bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff sich ergebenden ziemlich nahe kommen.

Es wird hier nicht versucht werden, diese Grundsätze auch auf Kohlenoxyd- und Sauerstoffgemische anzuwenden, die einen Überschuß eines der aktiven Bestandteile enthalten, da sich einige offenbar sich widersprechende und unerklärbare Eigentümlichkeiten in den Entzündungstemperaturen dieser Gemische zeigen. Die Entzündungstemperatur des Gemisches $6\text{CO} + \text{O}_2$ z. B. ist 994° , wenn aber ein Teil des Kohlenoxyds durch Stickstoff ersetzt wird, so nimmt die Entzündungstemperatur ab, so daß für das Gemisch $4\text{CO} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$ der Wert 940° gefunden wurde. Ein Überschuß von Kohlenoxyd, der ein bestimmtes Volumen übersteigt, übt eine negative, katalysierende Wirkung aus. Bodenstein und Ohlmer¹⁾ fanden dieselbe Wirkung, wenn sie die Reaktionsgeschwindigkeit an Quarzflächen zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff maßen, wobei ein Überschuß von Kohlenoxyd die Reaktion retardierte. Wie oben gezeigt wurde, scheint Wasserstoff bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff eine ähnliche negative katalysierende Wirkung auszuüben, die aber nicht so stark ausgeprägt ist.

Zusammenfassung.

Die Entzündungstemperaturen von Gemischen aus

Wasserstoff und Sauerstoff,

Kohlenoxyd und Sauerstoff,

Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff,

Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff, und

Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff

wurden vermittelt der „adiabatischen Kompressionsmethode“ bestimmt, und die möglichen Fehlerquellen von allen Gesichtspunkten aus besprochen.

Es wurde gezeigt, wie die Entzündungstemperatur irgend eines Gasgemisches, das Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff und ein indifferentes Gas enthält, berechnet werden kann.

1) M. Bodenstein u. F. Ohlmer, Zeitschr. f. physik. Chem. 53. p. 166.

Es wurde nachgewiesen, daß die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bimolekular ist, und zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff trimolekular.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für eine Temperatursteigerung von 10° wurde berechnet. Derselbe ist gleich 1,31 bei ca. 800° und 1,13 bei ca. 900° für die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, und 1,24 bei ca. 900° und 1,14 bei ca. 1000° für die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses und zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff in Gegenwart eines Kohlenoxydüberschusses ist nicht den gewöhnlichen Gesetzen der chemischen Kinetik unterworfen.

New York, Columbia-University, im Juli 1907.

(Eingegangen 25. September 1907.)