

Ueber die Vorgänge im Innern der nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners;

von *R. Blochmann.*

(Hierzu Tafel II., III. und IV.)

Nachdem Davy's klassische Arbeiten über die Flamme diese Verbrennungserscheinung nach dem damaligen Stande der Wissenschaft erschöpfend erklärt hatten, ermöglichten erst Bunsen's gasometrische Methoden ein weiteres Studium über die Vorgänge in der Flamme; denn sie gaben erst die Mittel an die Hand, durch quantitative Analysen die Abnahme der brennbaren Bestandtheile und die Zunahme der Verbrennungsproducte in der Flamme zu bestimmen.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker wandte sich zunächst den Vorgängen in der leuchtenden Flamme zu. Hilgard *) und Lando lt **) waren die Ersten, die nach Bunsen's vorzüglichen Methoden Gase aus dem Innern verschiedener Flammen analysirten. Später haben besonders Erdmann ***) und Kersten †) schätzenswerthe Beiträge zur Kenntniss der Flamme geliefert. In neuerer Zeit endlich hat Frankland ††) eine Reihe interessanter Beobachtungen gemacht, die wichtige Consequenzen nach sich zogen.

Bezüglich der Vorgänge in der nichtleuchtenden Flamme liegen aber bis jetzt fast nur qualitative Reactionen vor. Es

*) Diese Annalen **92**, 129.

) Habilitationsschrift, Breslau 1856; Pogg. Annalen **99, 389.

***) Journal für pract. Chemie **80**, 253; **83**, 355.

†) Daselbst **84**, 290.

††) Im Auszug: diese Annalen, Suppl. **7**, 308.

sind diefs besonders diejenigen, die Bunsen in seinen Löthrohrversuchen zusammengestellt hat, zu denen er sich die Flamme des nach ihm benannten Brenners nutzbar zu machen wufste. Gewisse Eigenschaften der Löthrohrflamme waren schon früher bekannt. Die Kenntniß des Oxydations- und des Reductionsraums ist so alt, wie das Löthrohr selbst; derartige Beobachtungen zogen naturgemäfs bestimmte Schlüsse nach sich.

Es konnte hiernach z. B. nicht mehr zweifelhaft sein, dafs in dem Theile der Flamme, in welchem wir im Stande sind Reductionen auszuführen, Sauerstoff nicht zugegen ist. Eine Reihe solcher Schlüsse gab uns wohl ein allgemeines Bild auch von der nichtleuchtenden Flamme, um uns aber eine bestimmte und klare Vorstellung von den einzelnen Vorgängen in derselben zu verschaffen, war es auch hier nöthig, quantitative Bestimmungen auszuführen. Die einzige derartige Untersuchung verdanken wir Lunge *). Lunge hat die Zusammensetzung der Gase im dunklen Kegel der nichtleuchtenden Gasflamme ermittelt. Aus der von Ihm ausgeführten Analyse geht hervor, dafs sie aus noch unverbranntem Gase und Luft bestehen, dafs also in diesem dunklen Kegel eine Verbrennung noch nicht stattfindet. Er fand, dafs bei der Flamme seines Brenners dem Gase von innen fast genau ein Drittel des Sauerstoffs (resp. Luft) zugeführt wird, welcher zur Verbrennung desselben erforderlich ist.

In der Hoffnung, über die Vorgänge in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners weiteren Aufschluß zu erhalten, habe ich, angeregt durch Herrn Geh.-Rath Bunsen, die folgenden Versuche unternommen. Begonnen wurden dieselben in Heidelberg, weitergeführt und beendet im hiesigen Universitäts-Laboratorium des Herrn Prof. Gräbe.

*) Diese Annalen **112**, 205.

Von den vier Versuchsreihen befaßt sich die erste mit den Gasen der Flammenatmosphäre, die zweite mit den Flammenperipheriegasen, die dritte mit den Gasen aus dem Flammeninnern, in der vierten Versuchsreihe endlich sind einige Entleuchtungsversuche der Flamme durch Beimengung anderer Gasarten zusammengestellt.

Bei sämtlichen Versuchen habe ich mich ein und desselben Brenners bedient. Derselbe ist vom Univ.-Mechanikus Desaga in Heidelberg in den üblichen Dimensionen gefertigt. Das cylindrische Brennerrohr hat von der durch drei kleine radiale Einschnitte gebildeten Ausströmungsöffnung für das Gas aus gerechnet eine Höhe von 100 MM. und einen Durchmesser von 10 MM. Einen gleichen Durchmesser haben die beiden kreisrunden Luftzufuhröffnungen. Ihr Centrum liegt 15 MM. unterhalb der Ebene der Gasausströmungsöffnung.

Das Saugröhrchen, durch welches ich die aufzusammelnden Gase aspirirte, stellte ich mir durch Umwickeln einer Glasröhre mit Platinblech selbst dar. Das ausgezogene offene Ende einer engen Glasröhre wurde mit einem Streifen dünnen Platinblechs fest umwickelt, so daß die Platinspitze die Glasröhre um 20 bis 30 MM. überragte und einen Durchmesser von ungefähr 0,5 MM. hatte. Das Platinblech war mit seinem oberen Ende an die Glasröhre angeschmolzen. Die so dargestellte Spitze erwies sich als vollkommen dicht und dauerhaft.

Für die erste Versuchsreihe wurde diese Spitze so mit einem Stativ verbunden, daß sie in verticaler und horizontaler Richtung auf den beiden Scalen desselben verschoben werden konnte.

Der in der zweiten Versuchsreihe auftretende hohe Gehalt an Wasserdampf machte es nöthig, die Saugröhre zum Aufsammeln des verdichteten Wassers mit mehreren Kugeln

zu versehen, denen ich schliesslich die Anordnung wie im Liebig'schen Kaliapparat gab. Die Spitze der Saugröhre wurde auf die betreffende Flammenhöhe durch Visiren der beiden an dem die Flamme umgebenden grossen Glascylinder befindlichen Scalen eingestellt.

In der dritten Versuchsreihe endlich wurde die Saugröhre von unten durch den Brenner in das Innere der Flamme eingeführt und auf gleiche Weise eingestellt.

Der vollständige Apparat, dessen ich mich zu diesen Versuchen bediente, ist in der Anordnung, in welcher er zur zweiten Versuchsreihe gebraucht wurde, in Tafel II. Fig. I. abgebildet.

Um die Flamme für alle Versuche möglichst gleichmässig zu erhalten, wurde sie immer bei demselben Gasdruck von 12 MM., der am Manometer (Fig. I. b) abgelesen und durch Gashähne regulirt werden konnte, auf eine Höhe von 120 MM. eingestellt. Die Luftzufuhr wurde dabei so geregelt, dass die letzte Spur des leuchtenden Theils der Flamme so eben verschwunden war. Als Schornstein bediente ich mich eines kleinen Glaskolbens, von welchem der Boden und der Rand des Halses abgesprengt waren (Fig. I. c). Das Halsende war glatt abgeschliffen, hatte einen Durchmesser von 20 MM. und überragte die Brennermündung um 10 MM. Die untere Oeffnung war 66 MM. weit. Um die Flamme vor jedem Luftzug möglichst zu schützen, war sie ausserdem mit einem 320 MM. hohen und 180 MM. weiten Glascylinder umgeben. Es wurden in dieser Versuchsreihe gleichzeitig die Kohlensäure- und Wasserdampfbestimmungen der Flammenperipheriegase, der Luft und des Leuchtgases ausgeführt. Die an die Flamme herantretende Luft wurde innerhalb des gläsernen Schornsteins durch die Röhre d (Fig. I.) aufgesaugt, das Leuchtgas gelangte direct aus der Leitung in die Apparate.

Die aspirirten Gase passiren zunächst die Chlorcalciumröhren f_1, f_2, f_3 *), treten alsdann in die zur Kohlensäurebestimmung dienenden Sammelkolben g_1, g_2, g_3 und gelangen durch die je mit einem Manometer versehenen Waschflaschen h_1, h_2, h_3 in die Aspiratoren i_1, i_2, i_3 . Von den Verbrennungsgasen wurde außerdem ein Theil in dem Gassammelröhrchen e zur Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung aufgefangen.

Die Anordnung der Apparate für die erste und dritte Versuchsreihe war der so eben beschriebenen vollkommen analog. Für die erste Versuchsreihe erschien die Bestimmung der Kohlensäure und des Wasserdampfgehalts des Leuchtgases als überflüssig, es kam daher dieser Theil der Apparate in Wegfall.

Die Ausführung eines Versuchs dauerte 2 bis 3 Stunden. Um ein Urtheil über die Gröfse des aspirirten Volums zu haben, wurde die Menge des abgeflossenen Wassers jedes Mal gemessen und die Temperatur desselben und der Barometerstand notirt. Während der Aspiration wurde darauf geachtet, daß der Druck in den Apparaten nicht über 10 bis 15 MM. (Wasser) geringer war als der der Atmosphäre. Zeigte sich diese Differenz erheblich anders, so fand sich auch immer eine Unregelmäßigkeit, entweder war die Bewegung im Innern zu stürmisch geworden, oder es zeigte sich irgend eine unstatthafte Verengung u. s. w. Diese Waschflaschen mit Manometer erlauben jeden Augenblick ein Urtheil über die Bewegung und Druckverhältnisse innerhalb der Apparate und sind daher bei derartigen Aspirationen durchaus unentbehrlich.

Bei den beiden ersten Versuchsreihen wurden das Saugröhrchen und das Chlorcalciumrohr gewogen; ihre Zunahme zeigte den Wassergehalt an. In der dritten Versuchsreihe wurden nach Beendigung des Versuchs einige Liter trockene

*) Der Index 1, 2, 3 bezeichnet die Apparate für Peripheriegas, Luft und Leuchtgas.

Luft durch das Saugröhrchen geleitet und nun das Chlorcalciumrohr gewogen, da jenes zur Wägung nicht geeignet war. Die Kohlensäurebestimmungen wurden nach der Pettenkofer'schen, von Richter*) modificirten Methode ausgeführt. Als Index bei der Titrirung bediente ich mich Anfangs eines empfindlichen Curcumapapiers, später mit Erfolg der von Schulze und Märker**) dazu empfohlenen Rosolsäure.

Es warf sich hierbei die Frage auf: wie groß muß das aspirirte Volum sein, um mit Sicherheit annehmen zu können, daß die in dem Sammelkolben zurückgebliebene Luftmenge verschwindend klein ist?

Um diese Frage zu entscheiden, wurden folgende Betrachtungen angestellt ***).

Ist der Kolben, welcher mit einem Gase angefüllt werden soll, durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, der das Zu- und Ableitungsrohr trägt, verschlossen, so erhält man, wenn man diese beiden mit Waschfläschchen in Verbindung setzt, ein begrenztes Volum.

Dieses Volum sei V , das Volum einer Gasblase, welche durch die eine Waschflasche in den Kolben ein- und durch die andere wieder austritt v und der Bruch, welcher angiebt wie viel von dem ursprünglichen Gase nach dem Durchleiten von n Gasblasen in dem Kolben zurückbleibt, $\frac{1}{a}$. Nimmt man nun an, daß jede Gasblase gleichmäßig durch den Kolben diffundirt ist, bevor die nächste in denselben eintritt, und daß immer gleichzeitig eine Blase ein- und austritt, dann ist:

*) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, **7**, 360.

) Dasselbst, **9, 334.

***) Aehnliche Betrachtungen stellt Bunsen über das Auswaschen der Niederschläge an. Diese Annalen **148**, 269.

$$\left(\frac{V-v}{V}\right)^n = \frac{1}{a} \dots \dots \dots (1).$$

Ist ferner die Gesamtmenge des aspirirten Gases G, also
 $nv = G \dots \dots \dots (2)$
 so ist :

$$\left(1 - \frac{v}{V}\right) \frac{G}{v} = \frac{1}{a}$$

oder

$$G = \frac{-v \log a}{\log \left(1 - \frac{v}{V}\right)} \dots \dots \dots (3)$$

Es war mir nun von Interesse, zu erfahren, welche endliche Minima oder Maxima G erleidet, wenn man es als Function von v betrachtet.

Differenzirt man G nach v, so findet man :

$$\frac{dG}{dv} = \frac{\log \left(1 - \frac{v}{V}\right) \log a + \frac{v \log a}{V-v}}{\log^2 \left(1 - \frac{v}{V}\right)} \dots \dots \dots (4).$$

Setzt man diesen Differentialquotienten = 0, so kommt :

$$\begin{array}{l} 1., \log a = 0, \text{ d. h. } \\ \quad \quad \quad a = 1 \\ 2., \log^2 \left(1 - \frac{v}{V}\right) = \infty, \text{ d. h. } \\ \quad \quad \quad v = V \\ 3., \log \left(1 - \frac{v}{V}\right) + \frac{v}{V-v} = 0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Unbrauchbare} \\ \text{Fälle.} \end{array} \right. \dots \dots \dots (5)$$

oder :

$$\frac{v}{V} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{v}{V} + \frac{1}{3} \left(\frac{v}{V}\right)^2 + \dots + \frac{v}{v-V} \right] = 0$$

d. h. $\frac{v}{V} = 0$ oder $v = 0$, ohne daß die Parenthese = 0 würde.

Setzt man diesen Werth in die Gleichung (3) ein, so kommt $\frac{G}{v}$. Um nun zu erfahren, welcher Werth sich hinter diesem $\frac{G}{v}$ versteckt, wurde Zähler und Nenner differenzirt, der Quotient gebildet und erhalten :

$$(6) \dots \dots \dots G = (V - v) \log a$$

oder wenn v im Vergleich zu V verschwindend klein ist

$$G = V \log a.$$

Da nun der zweite Differentialquotient bei allen Werthen von

$$v < V$$

negativ ist, so ist obiger Grenzwert ein Maximum.

Die beiden ersten von den drei Gleichungen, die erhalten wurden, nachdem der Differentialquotient (4) gleich Null gesetzt wurde, bezeichnen unbrauchbare Fälle. Sie ergeben augenscheinlich Minimalwerthe für V , jedoch unter Umständen, die sich in der Praxis nicht herbeiführen lassen. Nur die dritte Gleichung (5) ist auf diese anwendbar, aber sie ergibt für V einen Maximalwerth.

Eingehendere Betrachtungen zeigen, dass man bei den in der Praxis üblichen Dimensionen der Glasröhren diesem Maximum immer sehr nahe kommt. Man wird daher stets, wenn man ein Urtheil über die mögliche Verunreinigung haben will, es sich aus obiger Gleichung herleiten müssen, welche aussagt :

Will man einen Kolben durch Verdrängen mit einem andern Gase bis auf einen bestimmten Bruchtheil des ursprünglich in ihm gewesenen Gases füllen, so giebt es ein bestimmtes größtes Volum, welches man durchsaugen kann. Man findet dasselbe, indem man die Capacität des Kolbens mit dem natürlichen Logarithmus des Nenners des gewünschten Bruches multiplicirt. Diesem größten Volum nähert man sich um so mehr, je kleiner die einzelnen Gasblasen sind, welche man in und aus den Kolben treten läßt. Für einige wenige Werthe von $\frac{1}{a}$ habe ich im Folgenden die dazu gehörigen Maximalwerthe von G zusammengestellt. V bedeutet das Volum des zu füllenden Kolbens.

| $\frac{1}{a}$ | $\frac{1}{100}$ | $\frac{1}{200}$ | $\frac{1}{500}$ | $\frac{1}{1000}$ | $\frac{1}{5000}$ | $\frac{1}{10000}$ |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|
| G | 4,6 V | 5,3 V | 6,2 V | 6,9 V | 8,5 V | 9,2 V |

Da nun die Anfangs gemachte Voraussetzung, daß jede Gasblase durch den ganzen Raum des Kolbens gleichmäÙig diffundirt sei, bevor die nächste in denselben eintritt, den un-

günstigsten Fall bezeichnet und im allgemeinen nicht zutreffen wird, so kann man, zumal wenn man die Vorsichtsmafsregel anwendet, das spec. schwerere Gas immer durch eine bis auf den Boden des Kolbens reichende, das spec. leichtere Gas aber durch eine dicht unter dem Stopfen mündende Glasröhre ein- oder austreten zu lassen, mit um so gröfserer Sicherheit annehmen, dafs man bei den oben angegebenen Verhältnissen die gewünschte Grenze der Verunreinigung stets erreichen wird.

Bei den in den folgenden Versuchsreihen angewandten Verhältnissen beträgt der hiernach berechnet gröfstmögliche Fehler, welcher durch unvollständiges Verdrängen veranlafst sein könnte, bei dem höchsten Kohlensäuregehalt aller Versuche für die Verbrennungsgase 0,17 pC. CO_2 , für das Leuchtgas 0,014 pC. CO_2 und für die Luft 0,002 pC. CO_2 .

I. Versuchsreihe.

Gase der Flammen-Atmosphäre.

Flammenhöhe 120 MM., Gasdruck 12 MM. (Wasser).

Diese Versuchsreihe wurde in Heidelberg im Laboratorium des Herrn Prof. Bunsen ausgeführt.

Um ein Urtheil über das zur Verbrennung gelangende Leuchtgas zu haben, wurde etwa in der Mitte der Zeit, welche die Versuchsreihe beanspruchte, folgende Analyse des Heidelberger Leuchtgases gemacht :

Analyse des Heidelberger Leuchtgases vom 22. Jan. 1872.

I. CO_2 - und O-Bestimmung.

| Angew. Gas | Vol. | Druck | Temp. C. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|-----------------|-------|--------|----------|----------------------------|
| — CO_2 | 149,5 | 0,7251 | 4°7 | 106,6 |
| — O | 149,6 | 0,7286 | 7°3 | 104,0 |
| | 146,2 | 0,7293 | 6°8 | 104,0 |

H. C_nH_{2n}-Bestimmung.

| | Vol. | Druck. | Temp. C. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|----------------------------------|------|--------|----------|----------------------------|
| Angew. Gas | 85,5 | 0,7008 | 4°3 | 59,04 |
| — C _n H _{2n} | 80,0 | 0,6950 | 4°9 | 54,63 |

III. Analyse des C_nH_{2n}-freien Gases.

| | | | | |
|-------------------|-------|--------|-----|-------|
| Angew. Gas | 107,1 | 0,2132 | 2°8 | 22,60 |
| + Luft | 348,2 | 0,4564 | 2°6 | 157,5 |
| + O | 367,3 | 0,4719 | 2°6 | 171,7 |
| Nach der Expl. | 322,6 | 0,4251 | 2°5 | 135,7 |
| — CO ₂ | 306,9 | 0,4124 | 1°8 | 125,7 |
| + H | 394,4 | 0,5043 | 1°5 | 197,8 |
| Nach der Expl. | 328,4 | 0,4363 | 1°7 | 142,4 |

IV. Analyse des C_nH_{2n}-haltigen Gases.

| | | | | |
|-------------------|-------|--------|-----|-------|
| Angew. Gas | 96,6 | 0,1774 | 3°3 | 16,93 |
| + O u. Luft | 413,9 | 0,4938 | 2°8 | 202,3 |
| Nach der Expl. | 381,9 | 0,4621 | 3°7 | 174,2 |
| — CO ₂ | 369,5 | 0,4526 | 5°5 | 163,8 |

| | | |
|-------------|-------|---------------|
| Wasserstoff | . . | 48,02 |
| Grubengas | . . | 34,81 |
| Kohlenoxyd | . . | 5,21 |
| Aethylen | . . . | 4,16 |
| Butylen | . . . | 2,96 |
| Sauerstoff | . . . | 0,00 |
| Stickstoff | . . . | 2,40 |
| Kohlensäure | . . | 2,44 |
| | | <hr/> 100,00. |

Vergleicht man diese Analyse mit den früher von Landolt u. A. ausgeführten Analysen des Heidelberger Leucht-gases, so sieht man, daß sie nicht ganz übereinstimmen. Ich habe zwar eine gleiche Menge C_nH_{2n}, aber etwas mehr H und weniger CH₄ gefunden. Es ist dieß nicht zu verwundern, da die Zusammensetzung des Leucht-gases von der verarbeiteten Kohle und dem Betriebe der Gaswerke abhängt.

Die seit jener Zeit in die Gastechnik eingeführten thöner-nen Retorten gestatten die Anwendung eines gröfseren Hitz-grades bei der Bereitung des Leucht-gases, als die früheren eisernen. Aufserdem wechselte, als ich das Heidelberger Leucht-gas analysirte, die Direction der dortigen Gasanstalt

und ich habe damals auch bisweilen kleine Mengen H_2S in demselben gefunden.

Die Gase der Flammenatmosphäre wurden 10 MM. seitlich von der Brennermündung entfernt in verticalen Abständen von 10 zu 10 MM. aufgesaugt.

Das zur Bestimmung des Wasserdampfes aspirirte Volum betrug im Durchschnitt 10 Liter; zur Kohlensäurebestimmung wurden 2 Liter angewandt. Gleichzeitig mit der Bestimmung des Wasserdampfes und der Kohlensäure der Gase der Flammenatmosphäre wurde auf gleiche Weise der Wasserdampf- und der Kohlensäuregehalt der zur Flamme gelangenden Luft bestimmt.

Diese Bestimmungen wurden genau nach der oben angegebenen Art ausgeführt und nur um Raum zu sparen führe ich die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Zahlen, die mir als Daten bei der Berechnung des Procentgehalts an Wasserdampf und Kohlensäure dienten, hier nicht ausführlich auf *).

Um nun zu erfahren, eine wie große Menge der durch die Flamme gebildeten Verbrennungsproducte in die 10 MM. seitlich von der Brennermündung entfernte Luftschicht diffundirten, wurden von den in 100 Vol. Atmosphärogase gefundenen Wasserdampf- und Kohlensäuremengen die in 100 Vol. Luft enthaltenen abgezogen. Ich habe sogleich diese Differenzen in der Tabelle I. zusammengestellt, die in der vierten Columnne enthaltenen Zahlen geben das Verhältniß von Wasserdampf zu Kohlensäure an.

*) Betreffs der Zahlen, die ich bei den einzelnen Bestimmungen dieser und der folgenden Versuchsreihe erhalten habe, verweise ich auf meine Dissertation (gedr. bei E. J. Dalkowski in Königsberg in Preussen), wo ich dieselben ausführlich niedergelegt habe.

Tabelle I.

Vergleichende Zusammenstellung der Verbrennungsproducte 10 MM. seitlich von der Flamme.

| Verticaler Abstand von der Brennermündung | H ₂ O- Dampf | CO ₂ | $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2}$ | Bemerkungen |
|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 20 MM. | 0,06 | 0,00 | | Als Mittel aus 2 Versuchen. Mittel = 2,5. |
| 30 | 0,77 | 0,16 | 4,8 | |
| 40 | 1,14 | 0,40 | 2,8 | |
| 50 | 1,73 | 0,63 | 2,7 | |
| 60 | 1,90 | 0,75 | 2,5 | |
| 70 | 2,42 | 1,05 | 2,3 | |
| 80 | 3,71 | 1,37 | 2,7 | |
| 90 | 2,40 | 0,91 | 2,6 | |
| 100 | 2,70 | 1,10 | 2,4 | |
| 110 | 2,90 | 1,13 | 2,6 | |
| 120 | 2,74 | 1,30 | 2,1 | |
| 100 Vol. Leuchtgas gaben : | 137,79 V. | 62,62 V. | 2,3 | |

Man sieht aus dieser Tabelle, dafs sich in einem verticalen Abstand von 20 MM. und einem horizontalen Abstand von 10 MM. von der Brennermündung noch keine Spur von Verbrennungsproducten findet. Erst bei 30 MM. zeigen sich deutliche Mengen derselben. Sie nehmen mit der Höhe zu, bei 80 MM. zeigt sich ein Maximum und von 90 MM. ab wieder eine kleine Zunahme.

Vergleicht man die Verhältniszahlen mit dem Verhältniß von Wasserdampf und Kohlensäure, welches der vollständigen Verbrennung des analysirten Leuchtgases entspricht, so findet man von 40 MM. ab eine annähernde Uebereinstimmung derselben.

Der Gehalt an Verbrennungsproducten in den einzelnen Theilen der Flammenatmosphäre ist aber abhängig von der Natur des Verbrennungsprocesses in den entsprechenden Flammenhöhen und der dabei erzeugten Hitze. Es geben daher die bisher gefundenen Zahlen allein noch keinen Anhalt zu weiteren Folgerungen.

II. Versuchsreihe.

Gase der Flammenperipherie.

Flammenhöhe 120 MM., Gasdruck 12 MM.

Diese und die folgenden Versuchsreihen wurden im Universitäts-Laboratorium zu Königsberg ausgeführt.

Das Leuchtgas wurde bei Beginn und am Ende der Versuchsreihe analysirt. Die erste Analyse desselben gab folgende Zahlen :

Analyse des Königsberger Leuchtgases vom 27. Juli 1872.

a. CO_2 - und O-Bestimmung.

| | Vol. | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|-----------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angew. Gas | 140,3 | 0,7148 | 13°0 | 95,72 |
| — CO_2 | 138,6 | 0,7204 | 12°6 | 95,43 |
| — O | 138,2 | 0,7228 | 12°8 | 95,41 |

b. C_nH_{2n} -Bestimmung.

| | | | | |
|-----------------------------|-------|--------|------|-------|
| Angew. Gas | 101,7 | 0,7083 | 13°0 | 68,77 |
| — C_nH_{2n} | 94,3 | 0,7116 | 13°2 | 64,01 |

c. Analyse des C_nH_{2n} -freien Gases.

| | Vol. | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|-------------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angew. Gas | 157,8 | 0,2192 | 9°9 | 33,37 |
| + O | 210,5 | 0,2716 | 9°9 | 55,17 |
| + Luft | 449,8 | 0,5082 | 10°0 | 220,8 |
| Nach der Expl. | 382,3 | 0,4419 | 9°8 | 166,9 |
| — CO ₂ | 358,3 | 0,4344 | 8°0 | 150,8 |
| + H | 410,8 | 0,4809 | 9°3 | 191,0 |
| Nach der Expl. | 339,2 | 0,4125 | 10°0 | 134,5 |

d. Analyse des C_nH_{2n} -haltigen Gases.

| | | | | |
|-------------------|-------|--------|------|-------|
| Angew. Gas | 131,6 | 0,2008 | 12°6 | 25,24 |
| + O u. Luft | 451,0 | 0,5126 | 12°8 | 220,9 |
| Nach der Expl. | 402,4 | 0,4649 | 12°7 | 178,7 |
| — CO ₂ | 376,7 | 0,4517 | 13°2 | 162,4 |

| | | |
|-------------|-------|-------|
| Wasserstoff | . . | 45,08 |
| Grubengas | . . | 39,93 |
| Kohlenoxyd | . . | 4,84 |
| Aethylen | . . . | 3,91 |
| Butylen | . . . | 2,99 |
| Sauerstoff | . . . | 0,00 |
| Stickstoff | . . . | 2,95 |
| Kohlensäure | . . | 0,30 |

 100,00.

Die am Ende dieser Versuchsreihe ausgeführte Leuchtgasanalyse ist in der dritten Versuchsreihe aufgeführt. Beide Analysen zeigen nur unerhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Königsberger Leuchtgases, selbst mit dem Heidelberger Leuchtgas verglichen zeigen sich keine großen Unterschiede. Dort werden Saarkohlen, hier ausschließlich englische Kohlen verarbeitet und zwar Old Pelton main oder Leverson Wallsend mit je 2 pC. Lesmahago Cannel untermischt, was ich einer Notiz entnehme, die ich der Freundlichkeit des Herrn Director Hartmann verdanke.

Die Gase der Flammenperipherie wurden von 10 MM. zu 10 MM. unmittelbar vom Rande der Flamme aspirirt. Dem Saugröhrchen wurde dabei eine solche Stellung gegeben, daß

seine Oeffnung in einer mit der Brennermündung parallelen Ebene lag.

Für jede Flammenhöhe wurden die Kohlensäure- und Wasserdampfbestimmungen zweimal, die eudiometrischen Analysen jedoch nur einmal ausgeführt.

Das aspirirte Volum betrug im Durchschnitt 5 Liter für die Peripheriegase und je 10 Liter für Luft und Leuchtgas; zur Kohlensäurebestimmung wurden für letztere je ein 2-Literkolben, für erstere 1 Liter angewandt.

Die Gase am äußeren Umfange der Flamme können naturgemäß nur aus Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff bestehen. Es wurden dieselben daher zur Bestimmung des Sauerstoffs nach Absorption der Kohlensäure mit überschüssigem Wasserstoff im Eudiometer verpufft. Da sich das nach Zulassung von Wasserstoff erhaltene Gemisch in keinem Falle explosibel zeigte, wurde ihm jedesmal electrolytisches Knallgas vor der Verpuffung zugefügt. Aus der entstandenen Contraction wurde der Sauerstoff berechnet und durch Abzug desselben von der angewandten Gasmasse der Stickstoff gefunden.

Ich führe auch hier nicht die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Zahlen, sondern der Kürze halber sogleich die aus diesen berechneten Werthe an. Dieselben sind im Nachstehenden tabellarisch zusammengestellt. Tab. II A. zeigt den Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase, der Luft und des Leuchtgases in Procenten, ersteren auf, letzteren von Hundert berechnet. Tab. II B. enthält die eudiometrischen Bestimmungen.

Tabelle II A.

| Verticaler Abstand v. d. Brenner- mündung | Wasserdampf | | | Kohlensäure | | |
|----------------------------------------------------|----------------|------|----------------|----------------|------|----------------|
| | Verbr. Gase | Luft | Leucht- gas | Verbr. Gase | Luft | Leucht- gas |
| 10 MM. | 18,59 | 1,49 | 2,02 | 4,13 | 0,12 | 1,09 |
| | 18,35 | 1,15 | 1,41 | 3,93 | 0,12 | 0,86 |
| 20 | 19,18 | 1,33 | 1,43 | 4,34 | 0,13 | 1,37 |
| | 19,18 | 1,34 | 1,73 | 4,46 | 0,13 | 0,93 |
| 30 | 18,75 | 1,32 | 1,69 | 5,03 | 0,07 | 0,97 |
| | 19,03 | 1,25 | 1,45 | 5,00 | 0,07 | 1,26 |
| 40 | 16,37 | 1,11 | 1,14 | 4,86 | 0,17 | 0,96 |
| | 15,96 | 1,21 | 1,27 | 4,61 | 0,10 | 1,15 |
| 50 | 14,21 | 1,36 | 1,42 | 4,36 | 0,13 | 1,17 |
| | 14,14 | 1,29 | 1,44 | 4,38 | 0,09 | 1,07 |
| 60 | 14,09 | 1,44 | 1,77 | 4,49 | 0,07 | 0,98 |
| | 13,87 | 1,31 | 1,59 | 4,72 | 0,10 | 1,29 |
| 70 | 13,85 | 1,48 | 1,75 | 4,99 | 0,07 | 0,81 |
| | 13,45 | 1,10 | 1,44 | 5,19 | 0,10 | 0,64 |
| 80 | 13,76 | 1,49 | 1,68 | 5,82 | 0,14 | 0,84 |
| | 13,40 | 1,06 | 1,44 | 5,53 | 0,16 | 0,59 |
| 90 | 13,32 | 1,58 | 1,87 | 6,12 | 0,07 | 1,00 |
| | 13,78 | 1,63 | 1,74 | 6,32 | 0,09 | 1,16 |
| 100 | 14,00 | 1,23 | 1,63 | 6,53 | 0,08 | 1,14 |
| | 13,68 | 1,10 | 1,47 | 6,52 | 0,14 | 0,62 |
| 110 | 13,67 | 1,21 | 1,86 | 7,39 | 0,12 | 1,10 |
| | 14,13 | 1,42 | 1,52 | 7,82 | 0,10 | — |
| 120 | 13,62 | 1,11 | 1,37 | 8,33 | 0,09 | 0,99 |
| | 14,27 | 1,31 | 1,58 | 8,39 | 0,13 | 1,19 |

Tabelle II B.

| Vertic. Abstand v. d. Brenner- mündung | CO ₂ | O | N | Vertic. Abstand v. d. Brenner- mündung | CO ₂ | O | N |
|----------------------------------------------|-----------------|-------|-------|----------------------------------------------|-----------------|-------|-------|
| 10 MM. | 4,14 | 9,67 | 86,19 | 70 MM. | 4,89 | 10,31 | 84,80 |
| 20 | 4,23 | 9,32 | 86,45 | 80 | 5,79 | 9,96 | 84,25 |
| 30 | 4,85 | 9,73 | 85,42 | 90 | 6,16 | 9,61 | 84,23 |
| 40 | 4,83 | 10,23 | 84,92 | 100 | 6,62 | 8,65 | 84,73 |
| 50 | 4,15 | 11,31 | 84,54 | 110 | 7,67 | 7,24 | 85,13 |
| 60 | 4,53 | 10,91 | 84,56 | 120 | 8,19 | 6,94 | 84,87 |

Die für die Verbrennungsgase in diesen Tabellen angeführten Werthe von Wasserdampf und Kohlensäure geben nicht direct die bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampf- und Kohlensäuremengen an, sondern schliessen in sich auch den der beigemengten und zur Verbrennung erforderlich gewesen Luft, so wie den dem verbrannten Leuchtgas entsprechenden Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt ein. Es kommt also zunächst darauf an, aus den Verbrennungsgasen das Gemisch von Luft und Leuchtgas vor der Verbrennung zu berechnen.

Der in den Verbrennungsgasen enthaltene Stickstoff stammt zum überwiegend größeren Theile aus der Luft, und nur eine sehr kleine, dem Stickstoffgehalte des verbrannten Leuchtgases entsprechende Menge aus diesem. Vernachlässigt man dieselbe, so erhält man aus dem gefundenen Stickstoffgehalt die Luftmenge, welche theils zur Verbrennung gedient, theils sich den Verbrennungsgasen von aussen beigemischt hat; aus dem Sauerstoffgehalt ergibt sich die beigemischte Luftmenge. — Bezeichne ich den in 100 Vol. Verbrennungsgasen gefundenen Stickstoff mit n, den Sauerstoff mit o und das 100 Vol. Ver-

brennungsgasen entsprechende Gesamtvolum trockener und CO_2 -freier Luft mit A, dann ist :

$$A = \frac{100 n}{79,04}$$

Ist ferner das Volum der beigemischten Luft gleich B, so ist :

$$B = \frac{100 o}{20,96}$$

folglich das zur Verbrennung verbrauchte Luftvolum C

$$= A - B.$$

Diese Werthe beziehen sich auf trockene und CO_2 -freie Luft, in welcher das Verhältniß von O zu N auf Grund der vielen Analysen von Bunsen wie 20,96 zu 79,04 angenommen wurde.

Der Berechnung der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Leuchtgasmengen wurden die Mittelwerthe der beiden Leuchtgasanalysen zu Grunde gelegt.

Diese ergeben, daß 100 Vol. trockenes und CO_2 -freies Gas bei der Verbrennung 146,39 Vol. Wasserdampf und 63,46 Vol. Kohlensäure geben.

Nennt man den nach Abzug der der beigemischten und verbrauchten Luftmenge entsprechenden Kohlensäuremenge in 100 Vol. der Verbrennungsgase bleibenden Gehalt an Kohlensäure k_1 , die in 100 Vol. unverbrannten Leuchtgases enthaltene Kohlensäuremenge k_2 und bezeichnen w_1 und w_2 die entsprechenden Werthe für den Wasserdampf, dann ist die gesuchte Leuchtgasmenge x

$$1) \quad = \left(k_1 - \frac{k_2}{100} x \right) \frac{100}{63,46}$$

$$\text{oder} \quad x = \frac{100 k_1}{63,46 + k_2}$$

$$\text{und } 2) \quad x = \frac{100 w_1}{146,39 + w_2}$$

Diese beiden Werthe von x müßten übereinstimmen, wenn das Leuchtgas in der Flamme gleichmäfsig, d. h. wenn

überall gleichzeitig Wasserstoff und Kohlenstoff in dem der Zusammensetzung des Leuchtgases entsprechenden Verhältniss verbrennen würde.

In Tabelle III. ist das in 100 Vol. Verbrennungsgase enthaltene Luftvolum, welches durch die Flamme verbraucht wurde, und dasjenige, welches von aussen an dieselbe heranströmt, so wie die entsprechende Leuchtgasmenge x und zwar sowohl aus dem Wasserdampf- als aus dem Kohlensäuregehalt nach obigen Gleichungen berechnet aufgeführt.

Tabelle III.

| Verticaler Abstand von der Brennermündung | In 100 Vol. Verbrennungsgase enthaltenes | | | | | |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
| | Luftvolum, | | | Leuchtg.-Vol. berech- | | |
| | welches zur Verbr. gedient hat | von aufsen zur Flamme gelangte | Gesammt- Menge | net aus dem | | |
| | | | | CO ₂ - Geh. x | H ₂ O- Geh. x | Mittel |
| 10 MM. | 53,8 | 39,3 | 93,1 | 5,2 | 9,6 | 7,4 |
| 20 | 54,5 | 37,8 | 92,3 | 5,7 | 10,2 | 8,0 |
| 30 | 52,7 | 39,5 | 92,2 | 6,6 | 10,0 | 8,3 |
| 40 | 51,1 | 42,5 | 93,6 | 6,3 | 8,9 | 7,6 |
| 50 | 47,0 | 48,0 | 95,0 | 5,9 | 7,7 | 6,8 |
| 60 | 48,7 | 46,6 | 95,3 | 6,2 | 7,5 | 6,9 |
| 70 | 51,8 | 43,7 | 95,5 | 7,0 | 7,5 | 7,2 |
| 80 | 52,8 | 42,5 | 95,3 | 7,8 | 7,4 | 7,6 |
| 90 | 54,4 | 41,0 | 95,4 | 8,6 | 7,2 | 7,9 |
| 100 | 58,8 | 36,9 | 95,7 | 9,2 | 7,3 | 8,3 |
| 110 | 65,0 | 30,7 | 95,7 | 10,5 | 7,6 | 9,0 |
| 120 | 66,1 | 29,4 | 95,5 | 11,2 | 7,6 | 9,4 |

Vergleicht man die Menge der verbrauchten und der unverbrauchten Luft, so sieht man, dafs die erstere bedeutend überwiegt.

Die unverbrauchte Luft strömt von aussen zur Flamme, während die Verbrennungsproducte und der von der verbrauchten Luft übrig gebliebene Stickstoff aus der Flamme heraustritt.

Der gröfsere Theil der verbrauchten Luft mischte sich dem Leuchtgase im Innern des Brenners bei, der andere gelangte von aufsen an tiefer gelegene Schichten der Flamme, diente zur Verbrennung derselben und verlief sie weiter oben wieder.

Da die Werthe von x im Allgemeinen nicht übereinstimmen, so geht hieraus hervor, dafs eine gleichmäfsige Verbrennung in der Flamme des Bunsen'schen Brenners nicht stattfindet. Es verbrennt nicht gleichzeitig eine dem brennenden Wasserstoff proportionale Menge Kohlenstoff, sondern in dem unteren Theile der Flamme brennt eine relativ kleinere, in dem oberen eine relativ gröfsere Kohlenstoffmenge.

Um nun die mit dem Leuchtgas ursprünglich in diesem enthaltenen und in die Verbrennungsgase gelangten Wasserdampf- und Kohlensäuremengen bestimmen zu können, wurde das arithmetische Mittel aus den beiden gefundenen Werthen von x der Berechnung zu Grunde gelegt. Nach Abzug derselben und der entsprechenden Werthe für die Luft von dem in den Verbrennungsgasen gefundenen Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt, wurde die procentische Zusammensetzung derselben berechnet und in Tabelle IV. als Mittelwerthe zusammengestellt. Es zeigt also diese Tabelle die Werthe, die direct hätten gefunden werden müssen, wenn das Leuchtgas und die Luft, die zur Flamme gelangten, vollkommen frei von Wasserdampf und Kohlensäure gewesen wären.

Tabelle IV.

Procentische Zusammensetzung der Flammenperipheriegase.

| | CO ₂ | H ₂ O | O | N | $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2}$ |
|--------|-----------------|------------------|-------|-------|------------------------------------------|
| 10 MM. | 3,30 | 14,36 | 8,29 | 74,05 | 4,35 |
| 20 | 3,49 | 14,95 | 7,95 | 73,61 | 4,29 |
| 30 | 4,07 | 14,68 | 8,31 | 72,94 | 3,63 |
| 40 | 3,95 | 12,90 | 8,94 | 74,21 | 3,27 |
| 50 | 3,64 | 11,22 | 10,03 | 75,11 | 3,08 |
| 60 | 3,92 | 11,02 | 9,72 | 75,34 | 2,81 |
| 70 | 4,35 | 10,32 | 9,20 | 75,63 | 2,49 |
| 80 | 4,91 | 10,73 | 8,92 | 75,44 | 2,18 |
| 90 | 5,38 | 10,72 | 8,60 | 75,30 | 1,99 |
| 100 | 5,73 | 10,81 | 7,76 | 75,70 | 1,89 |
| 110 | 6,58 | 10,97 | 6,61 | 75,84 | 1,67 |
| 120 | 7,18 | 11,14 | 6,17 | 75,51 | 1,55 |

Die in der Tabelle aufgeführten Werthe für Wasserdampf und Kohlensäure bezeichnen die an den betreffenden Stellen gefundenen, nicht die daselbst gebildeten Wasserdampf- und Kohlensäuremengen; denn es ist klar, daß auch ein Theil der weiter unten gebildeten Verbrennungsproducte in die höher liegenden Theile der Flamme diffundiren mußte.

Man sieht aus der Tabelle, daß der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase mit der Flammenhöhe zunimmt, während sich der Gehalt an Wasserdampf verringert. Nur in der ersten Hälfte des zweiten Viertels zeigt die Kohlensäure eine kleine Abnahme, der Wasserdampf aber gegen das Ende hin eine unbedeutende Zunahme.

Da das Verhältniß von Wasserdampf zu Kohlensäure im Allgemeinen anders gefunden wurde, als es der vollständigen Verbrennung des Leuchtgases entspricht (d. i. 2,27), so geht hieraus von Neuem hervor, daß dasselbe in den einzelnen Flammenhöhen nicht gleichmäßig verbrennt. Die Tabelle zeigt ein fortwährendes Abnehmen dieses Verhältnisses.

Das Auffallendste und auf den ersten Anblick Verwunderung erregende ist aber zweifellos der hohe Gehalt an Verbrennungsproducten in dem untersten Viertel der Flamme. Es

findet sich hier bereits die Hälfte des Maximums der Kohlensäure und der größte Wasserdampfgehalt, während sich doch in den höher gelegenen Theilen zu den an Ort und Stelle gebildeten Verbrennungsproducten diejenigen tiefer gelegener Schichten gesellen.

Das Leuchtgas zeigt bei der Verbrennung eine nicht unbedeutende Contraction, selbst dann schon, wenn sich noch kein Wasserdampf verdichtet hat.

Nach den beiden angeführten Analysen geben 100 Vol. Königsberger Leuchtgas bei der Verbrennung 63,46 Vol. Kohlensäure und 146,39 Vol. Wasserdampf und brauchen hierzu 136,66 Vol. Sauerstoff oder 652,0 Vol. Luft. Bei der Verbrennung von 100 Vol. Leuchtgas in der Flamme findet daher eine Contraction um 26,81 Vol. statt. Die Versuchsreihe giebt für die einzelnen Flammenhöhen annähernd die Contractionen an. Man findet sie, wenn man das Volum der Verbrennungsgase von der Summe der diesen entsprechenden Luft- und Leuchtgasmengen abzieht.

Die der folgenden Tabelle zu Grunde gelegten Werthe sind Tabelle III. entnommen.

Tabelle V.

| Verticaler Abstand von der Brennermündung | Volum von Leuchtgas + Luft | Volum der Verbren- nungsgase | Contraction |
|-------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------|
| 10 MM. | 100,5 | 100 | 0,5 |
| 20 | 100,3 | 100 | 0,3 |
| 30 | 100,5 | 100 | 0,5 |
| 40 | 101,2 | 100 | 1,2 |
| 50 | 101,8 | 100 | 1,8 |
| 60 | 102,2 | 100 | 2,2 |
| 70 | 102,7 | 100 | 2,7 |
| 80 | 102,9 | 100 | 2,9 |
| 90 | 103,3 | 100 | 3,3 |
| 100 | 104,0 | 100 | 4,0 |
| 110 | 104,7 | 100 | 4,7 |
| 120 | 104,9 | 100 | 4,9 |

Da die den Verbrennungsproducten entsprechende Leuchtgasmenge bei vollständiger Verbrennung eine erheblich grössere Contraction zeigen würde, als die für die untere Flammenhälfte gefundene, so müssen hier der Contraction entgegenwirkende Vorgänge in der Flamme stattfinden. Eine Volumvermehrung findet aber bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe statt, und es ist hieraus zu schliessen, dafs bereits in dem unteren Theile der Flamme eine solche Zersetzung stattfindet. — Die Contraction giebt daher für die einzelnen Flammenhöhen keinen Anhalt für die Menge des verbrannten Gases. Nur die am Ende der Flamme gefundene Contraction erlaubt ein Urtheil über die gesammte verbrannte Gasmenge, da sich hier die entgegenwirkenden Einflüsse ausgeglichen haben.

Berechnet man aus der hier gefundenen Contraction die Menge des verbrannten Leuchtgases, so findet man 18,2 Vol. desselben, während Tabelle III nur 9,4 Vol. angiebt. Es geht hieraus hervor, dafs die Verbrennungsproducte von 8,8 Vol. Leuchtgas, also etwa die Hälfte der verbrannten Gesamtmenge, nicht in die Spitze der Flamme gelangten.

In den Verbrennungsgasen wurden Sauerstoff und Stickstoff einerseits und Kohlensäure und Wasserdampf andererseits bestimmt. Da aller durch die Flamme verbrauchte Sauerstoff aus der Luft stammt und deren Zusammensetzung bekannt ist, so müssen die gefundenen Werthe unter sich in einer bestimmten Beziehung stehen. Das verbrauchte Sauerstoffvolum mufs dem in den Verbrennungsproducten enthaltenen Sauerstoffvolum gleich sein.

Nennt man das in 100 Vol. Verbrennungsgase enthaltene Stickstoffvolum n , das Sauerstoffvolum o , dann ist der verbrauchte Sauerstoff (S_1)

$$S_1 = \frac{20,96}{79,04} n - o.$$

Bezeichnet ferner k den in 100 Vol. Verbrennungsgase enthaltenen Kohlensäure- und w den Wasserdampfgehalt, so ist der in den Verbrennungsproducten enthaltene Sauerstoff (S_2)

$$S_2 = k + \frac{1}{2} w.$$

Indem man

$$S_1 = S_2$$

setzt, erhält man die Gleichung, welche die Relation zwischen den in dieser Versuchsreihe bestimmten Werthen ausdrückt und so eine Controle für dieselbe bietet.

Die Werthe von S_1 und S_2 enthält Tabelle VI.

Tabelle VI.

| Verticaler Abstand von der Brennermündung | S_1 | S_2 | Verticaler Abstand von der Brennermündung | S_1 | S_2 |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------------|-------|-------|
| 10 MM. | 11,34 | 10,48 | 70 MM. | 10,85 | 9,77 |
| 20 | 11,58 | 10,97 | 80 | 11,09 | 10,28 |
| 30 | 11,03 | 11,41 | 90 | 11,37 | 10,75 |
| 40 | 10,54 | 10,40 | 100 | 12,31 | 11,14 |
| 50 | 9,89 | 9,25 | 110 | 13,55 | 12,06 |
| 60 | 10,26 | 9,43 | 120 | 13,86 | 12,75 |

Bei diesen Betrachtungen ist keine Rücksicht auf die ganz unbedeutende Sauerstoffmenge des in dem verbrauchten Leuchtgas enthalten gewesenen Kohlenoxyds genommen. Es hätte in Rücksicht hierauf S_2 etwas zu groß gefunden werden müssen, es ist aber das verschwundene Sauerstoffvolum im Allgemeinen größer als das wiedergefundene erhalten worden *). Diefs erklärt sich erstens daraus, daß das zur Verbrennung gelangende Leuchtgas nicht ganz stickstofffrei war. Aus diesem Stickstoffgehalt berechnet sich für S_1 eine entsprechende Sauerstoffmenge, die thatsächlich nicht verbraucht wurde. Der aus dem verbrannten Leuchtgas stammende Stick-

*) Auch Landolt fand die Werthe hierfür etwas größer.

stoff nimmt mit der Flammenhöhe zu, daher werden die Differenzen mit der Höhe größer. — Außerdem enthält jedes Leuchtgas kleine Mengen organischer Schwefelverbindungen. Der zur Verbrennung dieses Schwefels verbrauchte Sauerstoff hat sich der Bestimmung zum größten Theil entzogen. Das bei den einzelnen Versuchen aufgesammelte Condensationswasser reagierte sauer und gab mit Chlorbaryum eine schwache Trübung.

5,6239 Grm. Condensationswasser gaben 0,0040 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht 0,116 Grm. Schwefel in 1 Cubikmeter Leuchtgas.

Endlich findet bei der Verbrennung des Leuchtgases in der Flamme eine nicht unbedeutende Bildung von Ozon statt. Ueber das durch die Flamme des Bunsen'schen Brenners gebildete Ozon hat Than *) ausführlich berichtet. Man kann sich leicht ohne alle anderen Hilfsmittel von der Gegenwart des Ozons überzeugen, wenn man durch ein Saugröhrchen unmittelbar von der Flammenperipherie die Gase in den Mund saugt. Die hierdurch hervorgerufene Geschmacksempfindung ist dem Geruche des Ozons vollkommen analog.

III. Versuchsreihe.

Gase aus dem Inneren der Flamme.

Flammenhöhe 120 MM. Gasdruck 12 MM.

In der dritten Versuchsreihe wurden die Gase aus dem Inneren der Flamme der Analyse unterworfen. — Man unterscheidet an der Flamme des Bunsen'schen Brenners deutlich zwei Kegelmäntel, einen äußeren, der die Flamme als Hülle umgiebt, und einen inneren. Es kam mir hauptsächlich

*) Journal für praktische Chemie **109**, 415.

darauf an, kennen zu lernen, welche Veränderungen die Gase der Flamme erleiden, indem sie den inneren Kegelmantel passiren. Die Spitze des inneren Kegelmantels der 120 MM. hohen Flamme schwankte zwischen 55 und 60 MM. oberhalb der Brennermündung. Ich aspirirte die Gase der Flamme diesseits und jenseits dieser Spitze in verticalen Abständen von der Brennermündung von 50 und 75 MM., und um eine etwaige Aenderung derselben während des Aufsteigens im inneren Kegel constatiren zu können, in einer Höhe von 25 MM.

Das Aussaugen der Gase aus dem Inneren der Flamme geschah auf die oben angegebene Weise, die Flamme verkürzte sich beim Beginn der Aspiration nur um wenige Millimeter. Es wurden gleichzeitig der Wasser- und Kohlensäuregehalt der zur Flamme gelangenden Luft bestimmt und Proben des zur Verbrennung kommenden Leuchtgases aufgesammelt.

Die Gasanalysen wurden genau nach der Methode von Bunsen ausgeführt; außerdem wurde von jedem Gase, das der Analyse unterworfen wurde, das specifische Gewicht bestimmt.

Die specifische Gewichtsbestimmung bietet eine Controle für die Analyse. In manchen Fällen kann sie dieser sogar einen Wink geben und eine Annahme, die sonst vielleicht willkürlich bleiben müßte, bestätigen. Das specifische Gewicht wurde nach der, Gasom. Methoden S. 122 angegebenen Art bestimmt. Da mir aber außer der einen daselbst angeführten Bestimmung des ziemlich schweren Brommethylgases keine weiteren bekannt geworden sind und ich die zu untersuchenden Gase unter etwas anderen Bedingungen aufsammelte, war es für mich von Interesse, die Fehlergrenze der Methode genauer kennen zu lernen.

Der cubische Inhalt des von mir zu allen Bestimmungen benutzten Kölbchens betrug 95 CC. Die auf dem Hals derselben eingezätzte Millimeterskala hatte eine Länge von 100 MM.,

welcher 2,26 CC. entsprachen, so dafs in der Calibrirungsmethode 0,22 bis 0,23 CC. auf je 10 MM. derselben kamen.

Das Sammelkölbchen zeigt Taf. II, Fig. II (A). In den ausgezogenen und verdickten Hals eines starken Digerirkölbchens wurde ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen. Das untere Ende desselben reicht bis auf den Boden des Kölbchens, das obere Ende ist erst abwärts, dann wieder etwas aufwärts gebogen. Es wurde darauf geachtet, dafs der nach unten gebogene Theil länger sei, als der nach oben gebogene, da jener sonst beim Gebrauch leicht vorzeitig als Heber wirkt. Der aufwärts gebogene Schenkel hat in der Mitte eine *kugelförmige* Erweiterung, welche dazu bestimmt ist, einige Tropfen Quecksilber, die zum Verschluss dienen, aufzunehmen. An dem oberen Theil des Kolbens wurde seitlich ein Ableitungsrohr angeschmolzen und je nach Bedürfnifs gebogen.

Es wurde absichtlich jede Caoutchoucverbindung vermieden, da, wie Zulkowski *) neuerdings zeigte, Caoutchouc einen grofsen Theil der im Leuchtgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe zu absorbiren vermag.

Vor dem Füllen des Sammelkölbchens wurde die Kugel so weit mit Quecksilber gefüllt, als sie bei aufrechter Stellung des Apparates fassen konnte, ohne in das Zuleitungsrohr überzufliefsen. Dann wurde das Kölbchen mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt und nachdem die Luft vollständig verdrängt war durch eine kleine Neigung das Zuleitungsrohr verschlossen. Das Ableitungsrohr wurde an einer vorher etwas verengten Stelle abgeschmolzen und hierauf noch so viel Quecksilber in das Zuleitungsrohr gegeben, als es fassen konnte,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 759. Aehnliches beobachtete auch ich; so enthielt z. B. Leuchtgas, welches 24 Stunden in einem durch einen Caoutchoucstopfen luftdicht verschlossenen Kölbchen aufbewahrt war, nur noch 2,45 pC. schwere Kohlenwasserstoffe, statt 6,90 pC.

ohne innerhalb der eventuellen Temperatur- und Druckschwankungen nach der einen oder der anderen Seite hin überzufließen.

Um nun das Gas aus dem Sammelkölbchen in das spezifische Gewichtskölbchen überzuführen, wurde über das offene Ende des Zuleitungsrohrs ein Caoutchouc Röhrchen gesteckt, der überstehende Theil desselben mit Quecksilber angefüllt, mittelst einer Klemmschraube verschlossen und mit einem Trichter verbunden. In diesen wurde so viel Quecksilber gebracht, als das Sammelkölbchen fassen konnte, die Spitze des Ableitungsrohrs unter Quecksilber abgebrochen und nun die Klemmschraube so weit geöffnet, daß die Gasblasen langsam und stetig aus dem Ableitungsrohr austreten konnten. Die etwa durch Trichter und Caoutchoucschlauch mit fortgerissenen kleinen Luftbläschen sammeln sich im oberen Theile der Kugel an.

Da mir ferner die von Bunsen beschriebene Tastenvorrichtung an der Quecksilberwanne fehlte, las ich auch nach dem Zustöpseln des spezifischen Gewichtskölbchens den Stand des Quecksilbers innerhalb desselben mit dem Kathetometerfernrohr nochmals ab. Die entsprechende Angabe in der Calibrirungstabelle bezeichnete mir die Luftmenge, deren Gewicht ich in Abzug zu bringen hatte.

Um das Gas aus dem spezifischen Gewichtskölbchen möglichst rasch wieder durch Luft zu verdrängen, verband ich das obere Ende des Halses durch Caoutchouc mit einer dreischenkelligen Glasröhre, durch die eine bis fast auf den Boden des Kölbchens reichende Capillarröhre gesteckt war (Taf. II, Fig. II B) und saugte mittelst eines Aspirators durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Luft in das Kölbchen.

Ich führe zwei auf diese Weise ausgeführte spezifische Gewichtsbestimmungen an.

1) *Specifische Gewichtsbestimmung der Kohlensäure.*

Die Kohlensäure war aus Kreide und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Die Analyse zeigt, dafs sie vollkommen rein war.

A. Analyse.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|------------------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angewandte Kohlensäure | 79,3 | 0,6463 | 21°1 | 47,57 |
| + Luft | 149,5 | 0,7195 | 21°3 | 99,79 |
| — Kohlensäure | 83,0 | 0,6769 | 20°8 | 52,23. |

Angewandte Menge 47,57
Gefundene Menge 47,56.

B. Specifische Gewichtsbestimmung.

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|------|---------|
| | | | | 0,76 M. |
| Kölbehen mit Kohlensäure | 93,32 | 0,7196 | 21°1 | 82,04 |
| „ „ Luft | 93,67 | 0,7642 | 21°0 | 87,46. |

$G - G_1 = + 0,0474$ Grm.
 $G_2 = 0,1609$ „
Spec. Gewicht gefunden 1,516
statt 1,5208.

2) *Wasserstoff.*

Der Wasserstoff wurde aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt.

A. Analyse.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|--------------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angewandte Menge | 152,7 | 0,2231 | 19°8 | 31,77 |
| + Luft | 449,3 | 0,5086 | 19°5 | 213,3 |
| Nach der Explosion | 394,1 | 0,4507 | 19°6 | 165,7. |

Angewandte Menge 31,77
Gefundene Menge 31,77.

B. Specifische Gewichtsbestimmung.

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|------|---------|
| | | | | 0,76 M. |
| Kölbehen mit Wasserstoff | 94,16 | 0,7303 | 18°9 | 84,63 |
| „ „ Luft | 94,57 | 0,7661 | 18°8 | 89,02. |

$G - G_1 = - 0,1079$ Grm.
 $G_2 = 0,0073$ „
Spec. Gewicht gefunden 0,0667
statt 0,0693.

Aus diesen beiden Bestimmungen geht hervor, daß man nach der angegebenen Methode mit einer guten Wage die zweite Decimalstelle noch mit Sicherheit bestimmen kann. Wo dies genügt, ist die Methode anwendbar.

Man wird sich ihrer mit Vortheil dann bedienen, wenn man es mit einer Mischung zweier Gasgemenge zu thun und die Frage zu entscheiden hat, wie viel von jedem Gemenge in der Mischung enthalten ist.

Es seien z. B. in der Mischung

von dem Gasgemenge A enthalten x Theile

" " " B " y "

Das spec. Gewicht von A sei gleich s_1

B " " s_2

von der Mischung (A, B) " " s gefunden worden,

so ist

$$xs_1 + ys_2 = (x + y)s$$

oder

$$\frac{x}{y} = \frac{s - s_2}{s_1 - s}.$$

Vereinfacht man dies auf den speciellen Fall, in welchem ein Gasgemenge (B) Luft ist, d. h. $s_2 = 1$, so hat man in einem Theile der Mischung vom anderen Gasgemenge (A)

$$x = \frac{s - 1}{s_1 - 1}.$$

Hiernach wurde die Luftmenge berechnet, welche sich dem Leuchtgase innerhalb des Brenners beimischt, aus den specifischen Gewichtsbestimmungen des Leuchtgases und der des 10 MM. unterhalb der Mündung im Inneren des Brenners aufgesaugten Gasgemenges.

Specifische Gewichtsbestimmung des Leuchtgases.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 0,76 M. Dr. |
|-------------------------|-------|--------|-------|-------------------------------|
| Kölbechen mit Leuchtgas | 93,51 | 0,7378 | 13°7 | 86,42 |
| " " Luft | 94,19 | 0,7625 | 13°8 | 89,97. |

$$\begin{aligned} G - G_1 &= - 0,0716 \text{ Grm.} \\ G_2 &= 0,0448 \text{ „} \\ \text{Spec. Gewicht} &= 0,4007 \text{ „} \end{aligned}$$

Specifisches Gewicht der Gase aus dem Brenner.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 0,76 M. Dr. |
|------------------|-----------------------------------|--------|-------|-------------------------------|
| Kolbchen mit Gas | 92,53 | 0,6749 | 7°7 | 80,24 |
| „ „ Luft | 92,48 | 0,7690 | 13°4 | 89,19. |
| | $G - G_1 = - 0,0067 \text{ Grm.}$ | | | |
| | $G_2 = 0,1086 \text{ „}$ | | | |
| | Spec. Gewicht = 0,8307 „ | | | |

Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung des Gasgemenges aus dem Brenner als bestehend aus :

$$\begin{array}{rcl} 28,26 & \text{Vol. Leuchtgas} & \\ 71,74 & \text{„ Luft} & \\ \hline 100,00. & & \end{array}$$

Das Leuchtgas war dasselbe, welches während des ersten Versuchs zur Verbrennung gelangte. 28,26 Vol. desselben erforderten zur vollständigen Verbrennung 38,55 Vol. Sauerstoff, in 71,74 Vol. Luft sind aber 15,04 Vol. Sauerstoff enthalten, so dafs also der zur vollständigen Verbrennung erforderliche Sauerstoff mehr als das 2½ fache des dem Leuchtgas vor der Verbrennung innerhalb des Brenners beigemischten Sauerstoffs beträgt.

Erster Versuch.

Gase aus dem Flammeninneren. Höhe 25 MM.

A. Luft.

a. Wasserdampfbestimmung.

8076 CC. Luft von 13°1 und 0,7475 M. gaben 0,0526 Grm. Wasser = 0,88 pC. H₂O (auf 100).

b. Kohlensäurebestimmung.

120 CC. ungebrauchtes Kalkwasser erforderten zur Neutralisation 66,72 CC. Oxalsäurelösung *).

*) 1 CC. Oxalsäurelösung = 1 Mgrm. oder 0,5 CC. Kohlensäure.

120 CC. Kalkwasser in Berührung mit 2073 CC. Luft erforderten
61,17 CC. Oxalsäure = 0,06 pC. CO_2 .

B. Ursprüngliches Leuchtgas (vom 9. September 1872).

a. Wasserdampfbestimmung.

8176 CC. Leuchtgas von 12,8° und 0,7491 M. gaben 0,0603 Grm.
Wasser = 1,03 pC. H_2O (auf 100).

b. Kohlensäure- und Sauerstoffbestimmung.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|-----------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angewandtes Gas | 144,7 | 0,7148 | 13°6 | 98,47 |
| — Kohlensäure | 141,7 | 0,7241 | 13°2 | 97,88 |
| — Sauerstoff | 141,4 | 0,7246 | 12°8 | 97,88. |

c. C_nH_{2n} -Bestimmung.

| | | | | |
|-----------------------------|------|--------|------|--------|
| Angewandtes Gas | 98,6 | 0,6832 | 13°3 | 64,24 |
| — C_nH_{2n} | 92,3 | 0,6810 | 14°4 | 59,70. |

d. Analyse des C_nH_{2n} -freien Gases.

| | | | | |
|--------------------|-------|--------|------|--------|
| Angewandtes Gas | 107,3 | 0,1804 | 14°9 | 18,36 |
| + Luft | 336,9 | 0,4088 | 15°5 | 130,5 |
| + Sauerstoff | 351,5 | 0,4237 | 15°0 | 141,2 |
| Nach der Explosion | 306,7 | 0,3807 | 15°3 | 110,6 |
| — Kohlensäure | 288,4 | 0,3750 | 15°7 | 102,2 |
| + Wasserstoff | 362,0 | 0,4475 | 16°0 | 153,0 |
| Nach der Explosion | 302,7 | 0,3948 | 15°9 | 112,9. |

e. Analyse des C_nH_{2n} -haltigen Gases.

| | | | | |
|----------------------|-------|--------|------|--------|
| Angewandtes Volum | 137,4 | 0,2145 | 12°8 | 28,17 |
| + Sauerstoff u. Luft | 446,8 | 0,5178 | 12°9 | 220,5 |
| Nach der Explosion | 393,7 | 0,4573 | 12°8 | 172,0 |
| — Kohlensäure | 368,9 | 0,4360 | 11°4 | 154,4. |

Wasserstoff 49,16

Grubengas 39,38

Kohlenoxyd 2,87

Aethylen 3,99

Butylen 3,04

Sauerstoff 0,00

Stickstoff 0,96

Kohlensäure 0,60

100,00

Wasserdampf 1,03

101,03.

| | |
|-------------------------------|---------|
| Spec. Gewicht berechnet . . . | 0,3956 |
| gefunden . . . | 0,4007. |

C. Gase aus der Flamme.

a. Wasserdampfbestimmung.

8076 CC. Gase von 14°1 und 0,7476 M. gaben 0,1591 Grm. Wasser = 3,26 pC. H₂O (auf 100).

b. Kohlensäurebestimmung.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|-----------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angewandtes Gas | 158,8 | 0,7390 | 7°1 | 114,4 |
| — Kohlensäure | 156,1 | 0,7450 | 7°1 | 113,3. |

c. Sauerstoffbestimmung.

| | | | | |
|-----------------|------|--------|-----|--------|
| Angewandtes Gas | 90,4 | 0,6795 | 9°7 | 59,37 |
| — Sauerstoff | 78,2 | 0,6716 | 9°4 | 50,77. |

d. C_nH_{2n}-Bestimmung.

| | | | | |
|----------------------------------|------|--------|------|-------|
| Angewandtes Volum | 72,2 | 0,6798 | 9°9 | 47,37 |
| — C _n H _{2n} | 71,3 | 0,6758 | 10°2 | 46,45 |

e. Analyse des C_nH_{2n}-freien Gases.

| | | | | |
|--------------------|-------|--------|-----|--------|
| Angewandtes Volum | 219,8 | 0,3245 | 8°2 | 69,24 |
| + Sauerstoff | 302,1 | 0,4094 | 8°4 | 119,90 |
| Nach der Explosion | 255,4 | 0,3618 | 8°5 | 89,62 |
| — Kohlensäure | 239,0 | 0,3456 | 9°1 | 79,94 |
| + Wasserstoff | 338,7 | 0,4456 | 9°7 | 145,10 |
| Nach der Explosion | 200,2 | 0,3047 | 9°3 | 58,99. |

f. Analyse des C_nH_{2n}-haltigen Gases.

| | | | | |
|--------------------|-------|--------|-----|--------|
| Angewandtes Volum | 154,0 | 0,2162 | 5°8 | 32,64 |
| + Sauerstoff | 272,0 | 0,3348 | 6°6 | 88,90 |
| Nach der Explosion | 240,0 | 0,3125 | 7°2 | 72,98 |
| — Kohlensäure | 222,9 | 0,3081 | 8°3 | 66,64. |

g. Spezifische Gewichtsbestimmung.

| | | | | bei 0,76 M. |
|------------------|-------|--------|------|-------------|
| Kölbchen mit Gas | 92,93 | 0,6880 | 13°6 | 80,13 |
| „ „ Luft | 92,88 | 0,7588 | 13°3 | 88,11. |

$$G - G_1 = - 0,0242$$

$$G_2 = 0,0902.$$

| | |
|------------------------|---------|
| Wasserstoff | 9,99 |
| Grubengas | 11,03 |
| Kohlenoxyd | 0,60 |
| Aethylen | 0,93 |
| Butylen | 0,68 |
| Sauerstoff | 14,30 |
| Stickstoff | 61,51 |
| Kohlensäure | 0,96 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |
| Wasserdampf | 3,26 |
| | <hr/> |
| | 103,26. |
| Spec. Gewicht gefunden | 0,8702 |
| berechnet | 0,8695. |

Zweiter Versuch.

Gase aus 50 MM. Höhe abgeleitet.

A. Luft.

a. Wasserdampfbestimmung.

8090 CC. von 13° und 0,7473 M. gaben 0,0384 Grm. Wasser
= 0,64 pC. H₂O (auf 100).

b. Kohlensäurebestimmung.

120 CC. ungebrauchtes Kalkwasser erforderten zur Neutralisation
94,6 CC. Oxalsäurelösung.

120 CC. Kalkwasser in Berührung mit 1907 CC. Luft erforderten
89,8 CC. Oxalsäure = 0,14 pC. CO₂.

B. Ursprüngliches Leuchtgas (vom 10. December 1872).

a. Wasserdampfbestimmung.

9590 CC. von 14° und 0,7478 M. gaben 0,0540 Grm. Wasser
= 0,77 pC. H₂O (auf 100).

b. Specifische Gewichtsbestimmung.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 0,76 M. Dr. |
|------------------|-------------------------------|--------|-------|-------------------------------|
| Kölbchen mit Gas | 92,89 | 0,7205 | 13°1 | 84,07 |
| „ „ Luft | 93,47 | 0,7612 | 13°3 | 89,31. |
| | G — G ₁ = — 0,0705 | | | |
| | G ₂ = 0,0450. | | | |

c. Kohlensäure- und Sauerstoffbestimmung.

| | | | | 1 M. |
|-----------------|-------|--------|-----------------|--------|
| Angewandtes Gas | 148,8 | 0,7109 | 5 ⁰⁹ | 103,0 |
| — Kohlensäure | 146,7 | 0,7102 | 6 ⁰¹ | 101,9 |
| — Sauerstoff | 146,7 | 0,7100 | 5 ⁰⁹ | 101,9. |

d. C_nH_{2n} -Bestimmung.

| | | | | |
|-----------------|-------|--------|-----------------|--------|
| Angewandtes Gas | 110,3 | 0,6749 | 6 ⁰⁵ | 72,75 |
| — C_nH_{2n} | 102,4 | 0,6775 | 5 ⁰³ | 68,06. |

e. Analyse des C_nH_{2n} -freien Gases.

| | | | | |
|--------------------|-------|--------|------------------|--------|
| Angewandtes Gas | 170,0 | 0,2567 | —1 ⁰¹ | 43,81 |
| + Luft | 422,3 | 0,5051 | —0 ⁰² | 213,4 |
| + Sauerstoff | 461,5 | 0,5419 | —1 ⁰⁴ | 253,8 |
| Nach der Explosion | 383,5 | 0,4790 | —2 ⁰⁵ | 183,1 |
| — Kohlensäure | 358,5 | 0,4500 | —4 ⁰¹ | 163,8 |
| + Wasserstoff | 460,7 | 0,5504 | —4 ⁰⁰ | 257,3 |
| Nach der Explosion | 374,9 | 0,4557 | —1 ⁰⁹ | 172,0. |

f. Analyse des C_nH_{2n} -haltigen Gases.

| | | | | |
|--------------------|-------|--------|-----------------|--------|
| Angewandtes Gas | 146,7 | 0,2245 | 6 ⁰³ | 32,20 |
| + Sauerstoff | 440,8 | 0,5359 | 6 ⁰⁷ | 230,6 |
| Nach der Explosion | 383,3 | 0,4731 | 6 ⁰⁷ | 177,0 |
| — Kohlensäure | 355,9 | 0,4534 | 6 ⁰⁴ | 157,7. |

Wasserstoff 48,97

Grubengas 37,01

Kohlenoxyd 3,76

Aethylen 3,68

Butylen 2,70

Sauerstoff 0,00

Stickstoff 2,81

Kohlensäure 1,07

100,00

Wasserdampf 0,77

100,77.

Spec. Gewicht gefunden 0,4138
berechnet 0,4067.

C. Gase aus der Flamme.

a. Wasserdampfbestimmung.

1587 CC. Gase von 15⁰⁵ und 0,7482 M. gaben 0,2271 Grm. Wasser = 15,42 pC. H_2O (auf 100).

b. *Specifische Gewichtsbestimmung.*

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 0,76 M. Dr. |
|------------------|-------|--------|-------|-------------------------------|
| Kölbchen mit Gas | 93,34 | 0,7046 | 24°9 | 79,32 |
| „ „ Luft | 92,82 | 0,7655 | 22°3 | 86,44. |

c. *Kohlensäure- und Sauerstoffbestimmung.*

| | | | | 1 M. |
|-----------------|-------|--------|-----|--------|
| Angewandtes Gas | 158,8 | 0,7398 | 5°1 | 115,3 |
| — Kohlensäure | 151,6 | 0,7415 | 4°5 | 110,6 |
| — Sauerstoff | 142,2 | 0,7342 | 5°1 | 102,5. |

d. *C_nH_{2n}-Bestimmung* *).

| | | | | |
|----------------------------------|------|--------|------|--------|
| Angewandtes Gas | 83,4 | 0,6814 | 2°8 | 56,26 |
| — C _n H _{2n} | 81,6 | 0,6795 | —0°3 | 55,55. |

e. *Analyse des C_nH_{2n}-freien Gases.*

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|--------------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angewandtes Gas | 189,0 | 0,3238 | 2°8 | 60,58 |
| + Sauerstoff | 261,9 | 0,3920 | 0°7 | 103,70 |
| Nach der Explosion | 232,0 | 0,3665 | 0°7 | 84,81 |
| — Kohlensäure | 215,9 | 0,3537 | —0°3 | 76,45 |
| + Wasserstoff | 321,1 | 0,4391 | —0°3 | 141,10 |
| Nach der Explosion | 256,9 | 0,3727 | —0°3 | 95,83. |

Wasserstoff . . . 5,51

Grubengas . . . 8,72

Kohlenoxyd . . . 3,43

Aethylen . . . 0,70

Butylen . . . 0,50

Sauerstoff . . . 6,83

Stickstoff . . . 70,21

Kohlensäure . . . 4,10

100,00

Wasserdampf . . . 15,42

115,42.

Spec. Gewicht gefunden 0,9249
berechnet 0,9297.

*) Das Verhältniß von Aethylen zu Butylen wurde wie im Leuchtgas angenommen.

Dritter Versuch.

Gase aus 75 MM. Höhe abgeleitet.

Dieser Versuch wurde unmittelbar nach dem zweiten Versuche an gestellt, Luft und Leuchtgas sind daher dieselben.

Gase aus der Flamme.

a. Wasserdampfbestimmung.

2715 CC. von 15° und 0,7483 M. gaben 0,5082 Grm. Wasser
= 25,31 pC. H_2O (auf 100).

b. Specifische Gewichtsbestimmung.

Vacat.

c. Kohlensäure- und Sauerstoffbestimmung.

| | Volum | Druck | Temp. | Vol. bei 0° u. 1 M. Dr. |
|-------------------|-------|--------|-------|----------------------------|
| Angewandtes Volum | 162,6 | 0,7576 | 0°8 | 122,8 |
| — Kohlensäure | 149,3 | 0,7490 | 0°4 | 111,7 |
| — Sauerstoff | 148,9 | 0,7509 | 0°4 | 111,7. |

d. C_nH_m -Bestimmung.

| | | | | |
|--------------------|-------|--------|-----|--------|
| Angewandtes Volum | 183,3 | 0,2738 | 0°7 | 50,08 |
| + O und H_2O | 245,0 | 0,3320 | 0°2 | 81,19 |
| Nach der Explosion | 237,2 | 0,3218 | 0°2 | 76,18 |
| — Kohlensäure | 232,9 | 0,3258 | 0°7 | 73,98 |
| + Wasserstoff | 382,6 | 0,4692 | 0°8 | 179,00 |
| Nach der Explosion | 268,2 | 0,3548 | 1°0 | 94,94. |

Wasserstoff . . . 3,49

Grubengas . . . 1,23

Kohlenoxyd . . . 2,76

Stickstoff . . . 83,47

Kohlensäure . . . 9,05

100,00

Wasserdampf . . . 25,31

125,31.

Spec. Gewicht berechnet 0,9837.

Tabelle VII.

Zusammenstellung der Analysen in Volumprocenten.

| | Gas aus dem Brenner | 25 MM. | | | 50 MM. | | | 75 MM. | | |
|-------------------------------|---------------------|-------------|------------|-------|-------------|------------|-------|-------------|------------|-------|
| | | Flammen-gas | Leucht-gas | Luft | Flammen-gas | Leucht-gas | Luft | Flammen-gas | Leucht-gas | Luft |
| H | 13,74 | 9,68 | 48,64 | — | 4,84 | 48,59 | — | 2,80 | 48,59 | — |
| CH ₄ | 11,02 | 10,78 | 38,97 | — | 7,64 | 36,73 | — | 0,99 | 36,73 | — |
| CO | 0,80 | 0,58 | 2,85 | — | 2,99 | 3,73 | — | 2,21 | 3,73 | — |
| C ₂ H ₄ | 1,13 | 0,90 | 3,96 | — | 0,60 | 3,66 | — | — | 3,66 | — |
| C ₄ H ₆ | 0,85 | 0,66 | 3,01 | — | 0,44 | 2,68 | — | — | 2,68 | — |
| O | 14,88 | 13,85 | — | 20,76 | 5,92 | — | 20,79 | — | — | 20,79 |
| N | 56,47 | 59,58 | 0,95 | 78,31 | 61,66 | 2,79 | 78,43 | 66,55 | 2,79 | 78,43 |
| CO ₂ | 0,21 | 0,93 | 0,60 | 0,06 | 3,55 | 1,06 | 0,14 | 7,25 | 1,06 | 0,14 |
| H ₂ O | 0,90 | 3,14 | 1,02 | 0,87 | 13,36 | 0,76 | 0,64 | 20,20 | 0,76 | 0,64 |

Es mußte auch bei diesen Versuchen zunächst darauf ankommen, die Luft- und Leuchtgasmengen kennen zu lernen, die in 100 Vol. Flammengase enthalten sind. Da das zur Verbrennung gelangende Leuchtgas nicht stickstofffrei war, so läßt sich dieses Verhältniß von Luft zu Leuchtgas genau nur dann bestimmen, wenn man auf die Elementarzusammensetzung der Gase zurückgeht und das Gewicht der Elemente bestimmt.

Nennt man das Gewicht des in 100 Gewichtstheilen Flammengase enthaltenen Leuchtgases x , dann ist das Gewicht der entsprechenden Luftmenge $100 - x$. Ist ferner das Gewicht des in 100 Theilen Flammengase enthaltenen Kohlenstoffs a , des Wasserstoffs b , des Sauerstoffs c , des Stickstoffs d ; ferner das Gewicht des in 100 Theilen Leuchtgas enthaltenen Kohlenstoffs $a_{,,}$, des Wasserstoffs $b_{,,}$, des Sauerstoffs $c_{,,}$, des Stickstoffs $d_{,,}$, endlich das Gewicht des in 100 Theilen Luft enthaltenen Kohlenstoffs $a_{,,}$, des Wasserstoffs $b_{,,}$, des Sauerstoffs $c_{,,}$, des Stickstoffs $d_{,,}$, dann ist :

$$\begin{aligned}
 1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad a &= \frac{a}{100} x + \frac{a_{,,}}{100} (100 - x) \\
 \text{oder } x &= 100 \frac{a - a_{,,}}{a - a_{,,}} \\
 2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad x &= 100 \frac{b - b_{,,}}{b - b_{,,}} \\
 3. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad x &= 100 \frac{c - c_{,,}}{c - c_{,,}} \\
 4. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad x &= 100 \frac{d - d_{,,}}{d - d_{,,}}
 \end{aligned}$$

Diese vier Werthe von x müssen übereinstimmen.

Tabelle VIII.
Elementar-Zusammensetzung nach Gewichtsprocenten.

| | 25 MM. | | | | 50 MM. | | | | 75 MM. | | | |
|--------|------------------|----------------|-------|-------|------------------|----------------|-------|-------|------------------|----------------|-------|------|
| | Flammen- gase | Leucht- gas | Luft | X | Flammen- gase | Leucht- gas | Luft | X | Flammen- gase | Leucht- gas | Luft | X |
| C(a) | 8,04 | 64,98 | 0,06 | 12,29 | 8,04 | 60,51 | 0,06 | 13,19 | 4,76 | 60,51 | 0,06 | 7,77 |
| H(b) | 3,12 | 25,68 | 0,04 | 12,01 | 2,84 | 23,92 | 0,04 | 11,72 | 1,90 | 23,92 | 0,04 | 7,78 |
| O(c) | 21,43 | 7,03 | 23,54 | 12,77 | 21,71 | 8,95 | 23,55 | 12,57 | 22,40 | 8,95 | 23,55 | 7,87 |
| N(d) | 67,41 | 2,31 | 76,36 | 12,08 | 67,41 | 6,62 | 76,35 | 12,82 | 70,94 | 6,62 | 76,35 | 7,76 |
| Mittel | — | — | — | 12,29 | — | — | — | 12,57 | — | — | — | 7,79 |

Aus den Gewichtsprocenten läßt sich rückwärts leicht die procentische Zusammensetzung nach Volumprocenten berechnen. Zur besseren Uebersicht über die Vorgänge im Innern der Flamme habe ich, wie auch früher Landolt, die zu 100 Vol. Leuchtgas hinzugetretene Luftmenge berechnet und als Zusammensetzung des Gasmisches vor der Verbrennung bezeichnet. Den hierbei gefundenen Stickstoffgehalt habe ich bei der Berechnung des Volums der Flammengase zu Grunde gelegt. Die Differenz beider Volumina giebt die bei der Verbrennung gebildete Contraction an. In der Tabelle habe ich noch die Zahlen, die der vollständigen Verbrennung von 100 Vol. Leuchtgas, welches bei den beiden letzten Versuchen zur Verbrennung gelangte, entsprechen, hinzugefügt.

Tabelle IX.

Zusammensetzung des Gasgemisches vor und nach der Verbrennung.

| | 25 MM. | | 50 MM. | | 75 MM. | | Bei vollständiger Verbrennung | |
|---------------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| | Gasgemisch vor nach der Verbrennung | | Gasgemisch vor nach der Verbrennung | | Gasgemisch vor nach der Verbrennung | | Gasgemisch vor nach der Verbrennung | |
| Zu 100 Vol. Leuchtgas hinzusetzte Luftmenge | 284,7 | | 284,5 | | 484,3 | | 608,8 | |
| H | 48,6 | 36,4 | 48,6 | 17,7 | 48,6 | 16,1 | 49,0 | — |
| CH ₄ | 39,0 | 40,1 | 36,7 | 28,0 | 36,7 | 5,7 | 37,0 | — |
| CO | 2,9 | 2,2 | 3,7 | 19,9 | 3,7 | 12,7 | 3,7 | — |
| C ₂ H ₄ | 4,0 | 3,4 | 3,6 | 2,2 | 3,6 | — | 3,7 | — |
| C ₂ H ₆ | 3,0 | 2,5 | 2,7 | 1,6 | 2,7 | — | 2,7 | — |
| O | 59,1 | 52,0 | 59,2 | 21,7 | 101,4 | — | 127,6 | — |
| N | 223,8 | 223,8 | 225,9 | 225,9 | 382,4 | 382,4 | 482,3 | 482,3 |
| CO ₂ | 0,8 | 3,5 | 1,5 | 13,0 | 1,8 | 41,7 | 2,8 | 62,4 |
| H ₂ O | 3,5 | 11,8 | 2,6 | 45,8 | 3,9 | 116,1 | — | 141,2 |
| Gesamtvolum | 384,7 | 375,7 | 384,5 | 369,8 | 584,8 | 574,7 | 708,8 | 685,9 |
| Contraction | 9,0 | | 14,7 | | 10,1 | | 25,1 | |

Die Abnahme der brennbaren Bestandtheile und des Sauerstoffs, welche Tab. VII. bis zu einer Höhe von 25 MM. zeigt, ist nur eine scheinbare. Die Luft- und Leuchtgasmischung, die sich innerhalb des cylindrischen Brenners gebildet hat, trifft unmittelbar nach dem Verlassen desselben in ihren äußersten Theilen mit dem untersten Ringe der Flamme zusammen. Es findet also sofort nach dem Verlassen des Brenners eine Verbrennung im äußeren Umfange der Gassäule statt. Die innern Theile derselben steigen unversehrt in die Höhe. Während dieses Aufsteigens mischen sich ihnen die Verbrennungsproducte der weiter aufsen gelegenen Gasschicht bei. Diese vermehren ihr Volum und es muß sich daher eine relative Abnahme der brennbaren Bestandtheile und des Sauerstoffs in der procentischen Zusammensetzung ergeben. Nur aus der unverhältnißmäßigen raschen Abnahme des Wasserstoffs geht hervor, daß ein Theil desselben früher verbrennt als die übrigen Gase. Die weitere Abnahme bis 50 MM. erklärt sich zum Theil eben so, ist aber doch etwas zu groß, als daß sie ganz auf Kosten einer Volumvermehrung stattgefunden haben könnte. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die etwa 5 MM. unterhalb der Spitze des dunkeln Kegels aufgesaugten Gase während der Aspiration von den in dieser stattfindenden Vorgängen nicht ganz unberührt geblieben sind. Daß sich bei 50 MM. keine Abnahme des in den Flammengasen enthaltenen Leuchtgases zeigt, erklärt sich eben so; denn mit dem Stickstoff der verbrannten Luft diffundiren gleichzeitig Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf von der Verbrennungszone in den dunkeln Kegel der Flamme. Das diesen Verbrennungsproducten entsprechende Leuchtgas mußte aber bei der Berechnung mit gefunden werden. Das Verhältniß von Leuchtgas zu Luft in den Flammengasen konnte sich daher nicht ändern, das specifische Gewicht und die bei der Verbrennung gebildete Contraction Tab. IX. mußten aber eine Zunahme erleiden.

Die Analysen bestätigen also die von Lunge bereits ermittelte Thatsache, dafs in dem dunkeln Kegel der Flamme eine Verbrennung nicht stattfindet.

IV. Versuchsreihe.

Entleuchtungsversuche.

(Flammenhöhe : 40 MM.)

Vor drei Jahren veröffentlichte Knapp in einer kurzen Notiz *), dafs man eine leuchtende Flamme nicht nur durch Luft, sondern auch durch Kohlensäure, Stickstoff und Salzsäure zu entleuchten vermag. Knapp spricht bei dieser Gelegenheit die Ansicht aus, dafs „bei dem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner die Verdünnung des Gases durch Luftbeimengung wahrscheinlich die wesentliche Ursache des Nichtleuchtens sei.“ Obgleich sich nun Knapp zur Bestätigung dieser Ansicht noch fernere Versuche vorbehalten hat, über deren Resultate er einen weiteren Bericht jener vorläufigen Mittheilung bald folgen lassen zu können glaubte, habe ich, da es für mich vom allergrößten Interesse war und da eine weitere Mittheilung Knapp's bis jetzt noch nicht erfolgt ist, nicht umhin gekonnt, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Es sind diefs nur experimentelle Versuche, bei denen ich mich auf keine genaueren Messungen einliefs, die aber zum Theil höchst interessante Erscheinungen zeigten.

Die Entleuchtungsversuche wurden in folgender Art ausgeführt :

Der Bunsen-Brenner, dessen ich mich zu allen meinen Versuchen bediente, trägt um seinen unteren Theil, da wo die

*) Journal für prakt. Chemie **109**, 428.

beiden Oeffnungen zur Luftzufuhr sind, eine metallene bewegliche Hülse, in welche eben so zwei gleich grofse correspondirende Oeffnungen eingeschnitten sind, so dafs man durch Drehen dieser Hülse die Luftzufuhr beliebig reguliren kann.

An diesen beiden Oeffnungen der beweglichen Hülse waren Messingröhrchen angesetzt, über welche Caoutchoucschläuche geschoben werden konnten. Beide Röhrchen wurden unter sich und mit einem Gasometer in Verbindung gebracht, welcher das Gas enthielt, mit welchem die Entleuchtungsversuche gemacht werden sollten. Durch die Hähne des Gasometers liefs sich auf diese Weise die Zufuhr des entleuchtenden Gases beliebig reguliren.

Der zu entleuchtenden Flamme gab ich immer möglichst dieselbe Höhe von 40 MM. Aus dem Bunsen-Brenner brennt nach Abschlufs der Luftzufuhröffnungen eine leuchtende Flamme von dieser Höhe vollkommen ruhig, während eine gröfsere Flamme beständig flackert.

Das Leuchtgas habe ich durch Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff zu entleuchten versucht und später dieselben Gase dem Kohlenoxyd vor der Verbrennung zugemischt.

1. Leuchtgas und Luft.

Tafel III. Fig. III. A. B. C.

Nachdem der Leuchtgasflamme bei Abschlufs der Luftzufuhröffnungen eine Höhe von 40 MM. gegeben war, Fig. III. A., Fig. IV. A., Fig. V. A., Fig. VI. A., wurden dieselben langsam so weit geöffnet, bis der leuchtende Kern so eben vollständig verschwunden war. Die Flamme hatte sich hierbei verkürzt, ihre Höhe betrug nur noch etwa 30 MM. Die beiden Ver-

brennungszonen *) waren scharf markirt und ließen sich deutlich unterscheiden, Fig. III. B.

Vergrößert man die Luftzufuhr, so beobachtet man die alltäglichen Erscheinungen. Die Flamme verkürzt sich mehr und mehr. Die Spitze der inneren Verbrennungszone rückt näher an die Brennermündung heran, sie wird dabei unruhig, legt sich später etwas auf die Seite, Fig. III. C., bis schließlich die Flamme mit dumpfem Knall zurückschlägt und unmittelbar über der Gasausströmungsöffnung im Innern des Brenners brennt.

2. *Leuchtgas und Sauerstoff.*

Tafel III. Fig. IV. A. B.

Es war nicht möglich, die 40 MM. hohe Flamme durch Sauerstoff zu entleuchten, da sie schon vorher mit scharfem Knall zurückschlug.

Vor dem Zurückschlagen nahm der leuchtende Theil eine merkwürdige Gestalt an, Fig. IV. B. Er erschien in seiner halben Höhe etwa wie eingeschnürt. Die obere Hälfte desselben war etwas heller als die untere. Die Flamme hatte sich verkürzt und unten mehr ausgebaucht. Die äußere Verbrennungszone schien größer geworden zu sein und bis an den leuchtenden Theil zeigten sich die Anfänge einer schmalen, scharf markirten innern Verbrennungszone.

3. *Leuchtgas und Stickstoff.*

Tafel III. Fig. V. A. B. C. D.

Versucht man eine Leuchtgasflamme durch Stickstoff zu entleuchten, so verschwindet rasch der leuchtende Kern der

*) Um mit dem weiter unten Gesagten in Einklang zu stehen, nenne ich schon in dieser Versuchsreihe den Schleier a. b. c. Fig. III. B., welcher die Flamme als Hülle umgiebt, die äußere und den Kegelmantel a. d. c. Fig. III. B., welcher den innern dunkeln Kegel begrenzt, die innere Verbrennungszone.

Flamme. Die Flamme vergrößert sich. An der Spitze sieht man noch längere Zeit im Innern einen feinen leuchtenden Saum, der nur langsam verschwindet; als er ganz verschwunden war, hatte die Flamme eine Höhe von 65 MM., Fig. V. B., sie erschien im Innern gleichmäßig mattblau, die (äußere) Verbrennungszone intensiver gefärbt. Die Flamme hatte sich merklich vom Brenner abgehoben. Ich schätzte die Entfernung auf 1,5 MM. Führt man noch mehr Stickstoff zur Flamme, so hebt sie sich weiter ab und zerreißt von unten aus an einer Stelle, Fig. V. C. Dieses ist eine der interessantesten Entleuchtungserscheinungen. Es öffnet sich uns gewissermaßen die Flamme. Durch diese Oeffnung sieht man in die Flamme hinein, gleichwie man nach dem Aufheben des Thürvorhangs in das Innere eines Zeltcs sieht. Man überzeugt sich hierbei, daß die Flamme hohl ist und daß das, was wir Flamme zu nennen gewohnt sind, hier nur eine Hülle glühender Gase ist.

Als diese Oeffnung ungefähr 15 MM. lang war, hatte die Flamme eine Höhe von 80 MM. Bei weiterer Stickstoffzufuhr verlängert sich der Spalt immer mehr, Fig. V. D., bis die Flamme endlich von unten nach oben hin zerreißt.

Mischt man Leuchtgas mit der gleichen Menge Stickstoff, so leuchtet es noch schwach, führt man zur Flamme eines solchen Gemisches nur wenig Luft, so hört sie ganz auf zu leuchten. Es erscheint die sonst homogene Flamme wie von zwei unmittelbar über einander liegenden Hüllen umgeben, d. h. die innere Verbrennungszone befindet sich dicht unter der äußeren, fast am Rande der Flamme. Führt man mehr Luft zu, so zieht sich die innere Verbrennungszone enger zusammen, die äußere wird etwas kleiner und die ganze Flamme zeigt schließlich die Structur der gewöhnlichen Flamme des Bunsen'schen Brenners. Nur die Farbennüancen sind etwas andere. Die innere Verbrennungszone, die sonst gewöhnlich

hellblau erscheint, sieht hier grünlich aus und die unmittelbar darüber befindliche glühende Gasschicht röthlich. Aehnliche Farbennüancen zeigen sich beim Gebrauch des Erdmann'schen Gasprüfers, wenn man über die Entleuchtungsgrenze hinaus die Luftzufuhr steigert; schwach angedeutet endlich auch bisweilen beim gewöhnlichen Brenner. Es scheint hier nach die röthliche Farbe der Flamme von dem glühenden Stickstoff hervorgebracht zu werden *). Ob die innere Verbrennungszone, die man durch die darum befindliche röthliche Schicht des Stickstoffs hindurchsieht, in Folge dessen grünlich erscheint, oder ob ihr die grüne Farbe ursprünglich angehört, vermag ich nicht zu entscheiden.

4. *Leuchtgas und Kohlensäure.*

Tafel III. Fig. VI. A. B. C. D. E.

Mit Kohlensäure zeigen sich Anfangs dieselben Erscheinungen, wie beim Stickstoff. Bei vollständiger Entleuchtung maß die Höhe der Flamme 55 MM., Fig. VI. B. Noch mehr Kohlensäure vergrößerte die Flamme, änderte aber zunächst in ihrer Structur nichts. Die Flamme hob sich immer mehr vom Brenner ab. Bei einer Höhe von 68 MM. etwa erschien im obereren Theil in der Mitte eine länglich-runde Oeffnung, Fig. VI. C. Bei noch größerer Kohlensäurezufuhr zerrieff die Flamme quer durch die Mitte; der obere Theil verschwand gänzlich und es blieb nur der fast cylindrische untere Theil unten und oben unregelmäßig begrenzt übrig, Fig. VI. D. Weiterhin verschwand sehr bald auch von diesen immer mehr und mehr, so daß schließlich nur etwa so viel von der ursprünglichen Flamme übrig geblieben war, als Fig. VI. E. zeigt.

Bei ungefähr gleichen Mengen Kohlensäure und Leuchtgas zeigte die Flamme noch einen kleinen leuchtenden Kern, bei

*) Auch das Cyan brennt mit rother Flamme.

der doppelten Menge Kohlensäure war sie vollständig entleuchtet, bei der dreifachen war sie bereits zerrissen.

Bringt man gleichzeitig Luft und Kohlensäure zur Flamme, etwa in der Art, daß man das Ableitungsrohr eines constanten Kohlensäureapparats in eine der Luftzuführöffnungen des Bunsen-Brenners steckt, so sieht man auch hier, wie sich bei gesteigerter Kohlensäurezufuhr die innere Verbrennungszone der äußeren immer mehr nähert, bis endlich beide am äußersten Saum der vergrößerten Flamme unmittelbar über einander erscheinen.

5. *Leuchtgas und Kohlenoxyd.*

Führt man Kohlenoxyd zur Leuchtgasflamme, so vergrößert sich dieselbe entsprechend der Kohlenoxydzufuhr. Die (äußere) Verbrennungszone nimmt an Dicke zu, der leuchtende Kern an Intensität ab und verschwindet allmählig ganz. Die vorher 40 MM. hohe Flamme war vollständig entleuchtet über 120 MM. hoch geworden. Es ist klar, daß, da das Kohlenoxyd die Menge der brennbaren Bestandtheile der Flamme vermehrt, eine weitere Zufuhr desselben eine fortgesetzte Vergrößerung der Flamme zur Folge haben muß.

Wasserstoff zeigt naturgemäß dieselben Erscheinungen, wie das Kohlenoxyd, sie lassen sich nur nicht so gut beobachten, da die üblichen Dimensionen des Bunsen-Brenners für eine Wasserstoffgasflamme nicht geeignet sind.

6. *Kohlenoxyd und Luft.*

Tafel III. Fig. VII. A. B.

Eine Kohlenoxydflamme von 40 MM. Höhe brennt aus dem Bunsen-Brenner bei Luftabschluß vollkommen ruhig. Sie hat eine schöne blaue Farbe und zeigt eine mächtige (äußere) Verbrennungszone, Fig. 7. A.

Oeffnet man die Luftzufuhröffnungen, so erscheint die innere Verbrennungszone als kleiner, äußerst schmaler und intensiv hellblau gefärbter Kegelmantel, unmittelbar über der Brennermündung. Die Flamme verkleinert sich hierbei und baucht sich am unteren Theil stark aus, Fig. VII. B. Bei weiterer Luftzufuhr senkt sich die innere Verbrennungszone, die Flamme wird kleiner und schlägt schliesslich zurück.

Sauerstoff zeigt dieselben Erscheinungen.

7. Kohlenoxyd und Stickstoff oder Kohlensäure.

Kohlenoxyd mit Stickstoff oder Kohlensäure gemischt, zeigt beim Verbrennen im Wesentlichen dieselben Erscheinungen. Führt man eines dieser Gase in die Flamme des Kohlenoxyds ein, so vergrößert sich dieselbe, die äussere Verbrennungszone wird schmaler, die Flamme hebt sich vom Brenner ab und zerreißt endlich von unten aus. Unmittelbar vor dem Zerreißen kann man es durch eine rechte Stellung des Hahnes dahin bringen, daß die Flamme förmlich über dem Brenner zu tanzen scheint.

Alle diese Entleuchtungsversuche zeigen folgenden charakteristischen Unterschied. Bringt man ein an der Verbrennung keinen Antheil nehmendes Gas zur Flamme, so vergrößert sich dieselbe, die Verbrennung findet nur an der Oberfläche statt. Es giebt eine bestimmte Grenze der Verdünnung, bei welcher die Brennbarkeit des Gemisches aufhört. Bringt man hingegen Luft oder Sauerstoff zu einem brennbaren Gase, so erscheint eine innere Verbrennungszone und die Flamme verkürzt sich, bis sie schliesslich zurückschlägt.

Der Grund für die verschiedenen Erscheinungen der durch Stickstoff und der durch Kohlensäure entleuchteten Leuchtgasflamme dürfte wohl nur in den verschiedenen specifischen Gewichten zu suchen sein.

Schlussfolgerungen.

Bevor ich mich zu weiteren Schlussfolgerungen wende, will ich einer Erscheinung Erwähnung thun, die man bisher unbeachtet liefs, die mir aber für die folgenden Betrachtungen von grofser Wichtigkeit zu sein scheint.

Betrachtet man eine Gasflamme genauer, so sieht man, dafs sie sich nicht unmittelbar an die Ausströmungsöffnung anschliesst. Bei einer hell leuchtenden Flamme bildet der leuchtende Theil einen zu grofsen Contrast, als dafs man es hier deutlich beobachten könnte. Schraubt man aber den Gaszufuhrhahn kleiner, so sieht man in dem Mafse, in welchem die Leuchtkraft abnimmt, deutlicher den Zwischenraum zwischen Flamme und Brenner *). Bei einem Schnittbrenner kann man es leicht durch fortgesetztes Kleinschrauben des Hahnes dahin bringen, dafs dieser Zwischenraum von gleicher Höhe erscheint, wie das kleine halbkreisförmige, nicht mehr leuchtende Flämmchen.

Eben so sieht man, dafs der unterste Theil einer Kerzenflamme den Docht nicht berührt. Die Kerzenflamme erscheint vielmehr unten durch eine sphärische Fläche begrenzt, durch deren höchsten Punkt der Docht geht.

In diesem Zwischenraum zwischen der Flamme und der Ausströmungsöffnung, in welchem das Gas noch nicht entzündet durch die Luft strömt, mischt es sich nothwendiger Weise mit dieser. Die so entstehende Luft- und Leuchtgasmischung wird aber keine gleichmäfsige sein, in der Mitte wird das Leuchtgas, am Rande die Luft vorherrschen. Es mufs daher in der Nähe des Randes eine Mischung entstehen, die so viel Sauerstoff enthält, als zur vollständigen Verbrennung der in ihr enthaltenen brennbaren Gase erforderlich ist, und in Folge

*) Bei einer sehr hellen Flamme kann man diesen Zwischenraum dann sehen, wenn man sie durch ein blaues Glas betrachtet.

dessen, sobald die Entzündungstemperatur dazu gegeben ist, eine augenblickliche Verbrennung dieses Gemisches stattfinden. Das Volum dieser Mischung wird im Allgemeinen ein sehr kleines sein, aber sie wird an beiden Seiten von anderen Mischungen begrenzt, die relativ mehr und weniger Sauerstoff enthalten; auch sie werden theilweise an der momentanen Verbrennung theilnehmen.

In grossen Dimensionen bildet sich ein solches explosibles Gemisch nach Oeffnen des Gashahns vor der Entzündung. Das Sichentzünden der Flamme ist eine Explosion.

Das Tönen der chemischen Harmonica erklärt man seit langer Zeit als hervorgerufen durch rasch auf einander folgende kleine Explosionen. Hier sind die Verhältnisse zur Bildung einer solchen Gasmischung äusserst günstig. Das kleine Flämmchen wird durch den rasch von unten andrängenden Luftstrom stark abgekühlt und vom Brenner abgehoben.

Ich glaube aber, dass nicht nur unter diesen Mifsverhältnissen, sondern bei jeder Flamme eine ähnliche momentane Verbrennung in ihrem untersten Theile stattfindet.

Die vierte Versuchsreihe zeigt, dass sich dieser Zwischenraum zwischen Flamme und Brenner bedeutend vergrößert, wenn man das Gas vor dem Verbrennen mit einem für die Verbrennung inerten Gase mischt.

Es könnte sich zunächst die Frage aufwerfen, ob ein Grund hierfür in der Art und Weise, wie die Versuche ausgeführt wurden, liegt, ob nämlich der verstärkte Druck, unter welchem das entleuchtende Gas bei der allmäligen Vermehrung der Zufuhr desselben in den Brenner gelangte, die Ursache des Abhebens der Flamme sein könnte. Diese Frage ist zu verneinen, da, als ich die Versuche in der Art wiederholte, dass ich das Leuchtgas in einem kleinen Gasometer mit dem betreffenden Gase mischte und aus dem Bunsen-Brenner bei Abschluss der Luftzufuhröffnungen unter einem Druck von

12 bis 18 MM. Wasser brennen liefs, ganz die nämlichen Erscheinungen sich zeigten.

Die Vergrößerung jenes Zwischenraumes liegt vielmehr in der Natur des Verbrennungsprocesses.

Das die Brennermündung verlassende, stark verdünnte Gas mischt sich sofort mit der Luft. Die Constanz der Flamme erfordert für diese Mischung einen bestimmten Gehalt an brennbaren Gasen. Um nun aber in diesem Falle eine Mischung herzustellen, die eben so viel brennbare Gase enthält wie z. B. diejenige, die entstehen würde, wenn das Leuchtgas den Brenner ohne Beimengung eines anderen Gases verliefse, muß sich hier ein viel größeres Volum des entströmenden Gases mit Luft mischen, d. h. der Zwischenraum zwischen Brenner und Flamme muß größer werden.

Eine weitere Bestätigung meiner Ansicht bietet die zweite Versuchsreihe. Die Thatsache, daß sich am untersten Theil der Flammenzone ein unerwartet großer Gehalt an Verbrennungsproducten vorfindet, erklärt sich nur auf diese Weise. Jenen Zwischenraum sieht man auch bei der Flamme des Bunsen-Brenners deutlich. Innerhalb dieses Brenners mischt sich aber das Gas bereits mit einer beträchtlichen Luftmenge. Es bedarf daher hier nach dem Verlassen desselben nur einer relativ kleineren Menge Luft zur Erzeugung eines explosiblen Gemisches.

Nehme ich nun an, daß in dem untersten Ringe der Flamme, in welchem die beiden Verbrennungszonen zusammen treffen, eine momentane Verbrennung des nach Verlassen des Brenners entstandenen Gemisches stattfindet und sich hierauf nach der weiter unten gegebenen Structur die ganze Flamme aufbaut, so müssen sich naturgemäß in den untersten Schichten der Flammen die Verbrennungsproducte dieser augenblicklichen Verbrennung finden.

Auch Landolt fand im Innern der leuchtenden Flamme schon in der Ebene der Brennermündung 9 pC. Kohlensäure und Wasserdampf. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß diese Verbrennungsproducte sich hier bildeten, nicht aber dem ausströmenden Gase entgegen hierher diffundirten. Endlich fand Landolt in dem untersten Theile der Flamme auch kleine Sauerstoffmengen *). Schon er hält es nicht für undenkbar, „daß längs der Oberfläche des metallenen Brenners in den untersten Theil der Flamme Sauerstoff eintreten könne.“

Die Beobachtung, daß in der Flamme der Wasserstoff zuerst verbrennt, führte zu der Ansicht, daß in dem unteren Theil der leuchtenden Flamme durch die vom brennenden Wasserstoff erzeugte Hitze die schweren Kohlenwasserstoffe zersetzt und die hierbei ausgeschiedenen Kohlentheilchen zum Glühen erhitzt würden. So erklärte man das Zustandekommen einer leuchtenden Flamme, liefs aber hierbei die Flammen reiner Kohlenwasserstoffe vollständig aufser Acht und die Möglichkeit einer Aethylenflamme z. B. unerklärt. Hier ist kein freier Wasserstoff, der das nachströmende Gas durch seine Verbrennungswärme zersetzen könnte. Nehmen wir aber an, daß sich auch das Aethylen unmittelbar nach dem Verlassen des Brenners mit Luft mischt, so finden wir in der theilweise momentanen Verbrennung dieses Gemisches auch für diese Flamme eine Basis.

Ich gehe nun zu der weiteren Betrachtung der Versuchsreihen selbst über.

Um die Ab- und Zunahme der Verbrennungsproducte besser übersehen, zu können, habe ich die in den einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Werthe (Taf. IV.) in Curven übertragen.

*) In der Ebene der Brennermündung fand Landolt 0,59 pC., bei 10 MM. 0,65 pC., bei 20 MM. 0,19 pC. Sauerstoff.

Es sind daselbst die in den Tab. I., III. und VII. aufgeführten Volumprocente an Wasserdampf und Kohlensäure der 10 MM. seitlich von der Flamme entfernten Luftschicht, der Flammenperipherie- und Flammeninnerengase graphisch dargestellt. Die Ordinaten enthalten die Höhen in Millimetern, die Abscissen die Volumprocente als Centimeter.

Die in der ersten Versuchsreihe (Flammenatmosphäre) gefundenen Werthe zeigen für Wasserdampf und Kohlensäure fast genaue Uebereinstimmung in Zu- und Abnahme. Beide Curven erleiden bei 80 MM. ein Maximum, während die Curven für die Flammenperipheriegase ein solches in gleicher Höhe nicht, wohl aber bei 20 MM. und 30 MM. zeigen. Nähere Beziehungen zwischen beiden, welchen Einfluss z. B. die verschiedenen Temperaturverhältnisse der Flamme bei der Diffusion der Verbrennungsproducte in die Flammenatmosphäre ausüben könnten, will ich hier nicht weiter erörtern.

Die zweite Versuchsreihe (Flammenperipherie) lehrt uns, dass eine gleichmäßige Verbrennung des Leuchtgases in der Flamme des Bunsen-Brenners nicht stattfindet. Es geht dieß hauptsächlich aus dem Verhältniß hervor, in welchem sich Wasserdampf und Kohlensäure in den Verbrennungsproducten vorfinden. Der Kohlensäuregehalt zeigt mit der Flammenhöhe im Allgemeinen eine Zunahme, der Wasserdampfgehalt von 20 MM. ab eine Abnahme. Eine fernere Bestätigung dieser ungleichmäßigen Verbrennung bildet die unverhältnißmäßig geringe Contraction, die für die untere Flammenhälfte berechnet wurde, und die den Schluss nach sich zog, dass eine der Contraction entgegenwirkende Volumvergrößerung hier in der Flamme statthabe.

Aus den Analysen der dritten Versuchsreihe (Flammeninneres, geht zunächst hervor, dass im innern dunkeln Kegel der Flamme des Bunsen-Brenners noch keine Verbrennung stattfindet. Es ist eine bekannte Thatsache, dass ein kleines

Stück Papier in den unteren Theil desselben gebracht sich nicht einmal bräunt. Es beweist dieß, daß hier noch eine sehr niedere Temperatur herrscht, die weit hinter der Entzündungstemperatur des Wasserstoffs und Kohlenoxyds zurückbleibt. Die anderen Bedingungen zur Verbrennung sind gegeben. Es befinden sich in allen Theilen des inneren Kegels combustibele Elemente und Sauerstoff.

Der innere dunkle Kegel wird durch einen schmalen, blau leuchtenden Kegelmantel begrenzt. Die Analyse der Flammengase oberhalb der Spitze des Kegelmantels zeigt, daß hier kein Sauerstoff und keine schweren Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Hier findet sich hauptsächlich Stickstoff, in reichlicher Menge Kohlensäure und Wasserdampf und nur noch 6 pC. brennbare Gase, aber nicht in dem Verhältniß, in welchem sie ursprünglich im Leuchtgas existirten. Sie bestehen vielmehr überwiegend aus Wasserstoff und Kohlenoxyd und einer geringen Menge Grubengas.

Die relative Menge des Kohlenoxyds übersteigt die ursprünglich im Leuchtgas enthalten gewesene, es muß also Kohlenoxyd in der Flamme gebildet worden sein.

Eben so wenig kann der hier befindliche Wasserstoff ursprünglich als solcher im Leuchtgas vorhanden gewesen sein, denn es findet schon innerhalb des dunkeln Kegels eine unverhältnißmäßig rasche Abnahme des Wasserstoffs statt, aus der zu schließen ist, daß ein großer Theil desselben früher und nicht später verbrennt, als die übrigen Gase.

Endlich zeigt sich bei 75 MM. eine Verminderung der Contraction trotz der reichlichen Menge von Verbrennungsproducten. Diese Verminderung der Contraction muß nothwendiger Weise in einer Vergrößerung des Volums der noch unverbrannten Gase ihren Grund haben. Eine solche findet aber bei der Zersetzung und theilweisen Oxydation der schwe-

ren Kohlenwasserstoffe und des Grubengases statt; so geben z. B. 1 Vol. C_2H_4 und 1 Vol. O 2 Vol. CO und 2 Vol. H.

Indem also die Gase die Spitze des inneren Kegelmantels passiren, verbrennen sie, so weit es die beschränkte Menge des beigemischten Sauerstoffs erlaubt. Dieser Sauerstoff verbrennt aber nicht einen Theil der brennbaren Gase vollständig, sondern er übt seinen Einfluß auf das ganze Gasgemisch aus. In Folge seiner größeren Verwandtschaft zum Kohlenstoff oxydirte er vorzugsweise den Kohlenstoff der sich zersetzenden Kohlenwasserstoffe zu Kohlenoxyd. Nur ein kleiner Theil des Grubengases hat sich der Verbrennung gänzlich entzogen. Es beweist dies, daß das Grubengas in der Hitze auch bei Gegenwart von Sauerstoff beständiger ist, als Aethylen und Butylen.

Es ist nun aber nicht anzunehmen, daß nur in der Spitze des Kegelmantels eine Zersetzung und Verbrennung vor sich geht, wir müssen vielmehr aus der beständigen Zunahme des Kohlenoxyds im dunkeln Kegel (Tab. VII.), aus der in der zweiten Versuchsreihe für die untere Hälfte der Flamme zu gering gefundenen Contraction (Tab. IV.) und endlich aus der gleichmäßigen Beschaffenheit des Kegelmantels selbst schließen, daß in seinem ganzen Umfange eine solche Zersetzung und Verbrennung stattfindet, und wir können daher mit Recht diesen Kegelmantel eine innere Verbrennungszone nennen. Jenseits dieser Verbrennungszone findet sich in der Flamme kein Sauerstoff mehr. Hier kann also eine Verbrennung nicht stattfinden. Die hier noch befindlichen brennbaren Gase verbrennen vielmehr erst da, wo sie mit dem Sauerstoff der Luft zusammen kommen, in dem Schleier, der die ganze Flamme als Hülle umgiebt, d. i. in der äußeren Verbrennungszone.

Die Structur der Flamme des Bunsen-Brenners ist daher folgende : Die Flamme besteht im Wesentlichen aus zwei Verbrennungszonen, einer inneren und einer äußeren, die sich

beide kegelmantelförmig vom Rande des Brenners erheben. Der durch die innere Verbrennungszone und der Ebene der Brennermündung begrenzte dunkle Gaskegel besteht aus noch unverbranntem, mit Luft vermischem Leuchtgas. Die beiden Verbrennungszoneu schliessen die Zersetzungs- und Verbrennungsproducte der inneren Verbrennungszone ein, die noch etwa 6 pC. brennbarer Bestandtheile enthalten.

Die Gestalt der Flamme folgt hieraus unmittelbar. Die durch die beiden Verbrennungszoneu begrenzte Gasschicht wird durch die in der inneren und äusseren Zone entwickelte Hitze auf eine sehr hohe Temperatur gebracht. Diese Temperatur steigt bis zu einer bestimmten Flammenhöhe. In dem Masse, in dem eine Temperaturerhöhung eintritt, vergrößert sich das Volum der begrenzten Gasschicht. Ihr Durchmesser muß daher mit zunehmender Flammenhöhe größer werden. Die Flamme baucht sich aus, obgleich sich die sie im Innern begrenzende Verbrennungszone zusammenzieht. An der der höchsten Temperatur der Flamme entsprechenden Stelle erreicht diese Ausdehnung ihr Maximum und nimmt dann wieder ab.

Endlich läßt sich hieraus noch der Ort für die heißeste Stelle der Flamme ableiten. Die Hitze der Flamme wird in den beiden Verbrennungszoneu erzeugt. Betrachtet man eine Verbrennungszone für sich, so wird man den durch sie am höchsten erhitzten Punkt nicht weit von der Spitze senkrecht unter derselben zu suchen haben. In einer Flamme mit doppelter Verbrennungszone wird sich daher der heißeste Ort in der halben kürzesten Entfernung der beiden durch je eine Verbrennungszone unabhängig von der anderen am höchsten erhitzten Punkte finden, und zwar dann, wenn diese beiden Punkte gleichwerthig sind, oder in der Mitte der kleinsten Entfernung einer dieser Punkte von der andern Verbrennungszone. Für die Flamme des Bunsen'schen Brenners ist in der That das letztere der Fall. Bunsen giebt als den experi-

mentell am heißesten gefundenen Ort der Flamme ungefähr die Mitte zwischen der Spitze der inneren und den zunächst gelegenen Theilen der äußeren Verbrennungszone an, und hieraus, scheint mir, kann man folgern, daß die in der inneren Verbrennungszone erzeugte Hitze größer ist, als die Temperaturvermehrung, die durch die äußere hervorgebracht wird.

Es bleibt noch das unverhältnißmäßig rasche Abnehmen des Wasserstoffs im unteren Theile der Flamme zu erklären. L andolt's Analysen zeigen, daß auch in der leuchtenden Flamme der Wasserstoff eher verbrennt als die übrigen Gase. Für dieses Eherverbrennen des freien Wasserstoffs im unteren Theile der Flamme ist meiner Ansicht nach der Grund nicht in den chemischen, sondern lediglich in den physikalischen Eigenschaften des Wasserstoffs zu suchen. Er muß infolge seines geringen specifischen Gewichtes rascher in die einzelnen Theile der Flamme diffundiren als die übrigen Gase und eilt so diesen während des Aufsteigens nach der Verbrennungszone hin voraus. Bei einem Bunsen-Brenner beginnt diese Diffusion bereits im Innern des Brenners unmittelbar nach dem Verlassen der Gasausströmungsöffnung, einen solchen verläßt daher der Wasserstoff schon mit einer größeren Anfangsgeschwindigkeit als die übrigen Gase.

Schlußbetrachtungen.

Es sei mir zum Schlusse vergönnt, noch einige Worte über den Grund des Leuchtens und Nichtleuchtens der Flammen anzuführen.

Sauerstoff vermochte die mit Königsberger Leuchtgas gespeiste Flamme meines Bunsen-Brenners zwar nicht ganz zu entleuchten, aber er drückte die Leuchtkraft derselben bedeutend herab und erzeugte bald im Innern des Brenners

ein explosibles Gemisch, so daß die noch schwach leuchtende Flamme zurückschlug. Verhindert man das Zurückschlagen durch ein feines Drahtnetz, welches man über die Brennermündung stülpt, so kann man das Flämmchen leicht ganz entleuchten.

Den entgegengesetzten Effect erreicht man bekanntlich, wenn man Leuchtgas unmittelbar vor der Verbrennung mit Sauerstoff mischt. Es ist dies eines der glänzendsten Experimente. Gegenwärtig ist auch in Deutschland die Technik bemüht, dies Phänomen für Beleuchtungszwecke auszubeuten.

Man erhält dieses glänzende Licht sowohl wenn man den Sauerstoff von außen, als auch wenn man ihn von Innen zur Flamme bringt, wenn man nur beide Gase erst unmittelbar vor der Verbrennung zusammentreten läßt. Von Bedeutung für den Effect ist das Verhältniß, in welchem beide zusammenkommen. Eine nach Art des Gebläsebrenners construirte Brennervorrichtung ist für diesen Versuch die einfachste.

Während im Bunsen-Brenner Leuchtgas und Sauerstoff Zeit finden, sich gleichmäßig zu mischen, diffundiren sie hier erst da in einander, wo sich die beiden concentrischen Ausströmungsöffnungen berühren. In dieser Zone beginnt die Verbrennung, die sich weiter nach oben fortsetzt, in dem Maße, in dem Leuchtgas und Luft in die Höhe steigen und in einander diffundiren.

Genügt die Menge Sauerstoff, das Leuchtgas vollständig zu verbrennen und findet die Sauerstoffzufuhr von außen statt, dann können die Bestandtheile der Luft keinen wesentlichen Einfluß auf den Verbrennungsproceß ausüben. Landolt fand im Innern der normalen leuchtenden Flamme in der halben Höhe bereits 66,6 pC. Stickstoff. In jener Flamme können sich nur unbedeutende Mengen von Stickstoff vorfinden. Hier ist der Verbrennungsproceß ein concentrirter, die Wärme, die dort der inerte Stickstoff absorbirt, kommt

hier dem leuchtenden Princip zu Gute. Dieser Concentration des Verbrennungsprocesses ist jedenfalls die erhöhte Leuchtkraft solcher Flammen zuzuschreiben.

Das Nichtleuchten einer durch ein für den Verbrennungsprocess inertes Gas entleuchteten Flamme beruht auf dem entgegengesetzten Process. Es ist augenscheinlich, daß hier das brennbare Gas in einem stark verdünnten Zustande zur Verbrennung gelangt und daß bei derselben an der erweiterten Oberfläche der Flamme eine relativ viel geringere Menge brennbarer Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen. — Anders ist es mit der Flamme des Bunsen-Brenners. Der Grund für das Nichtleuchten dieser Flamme ist in der inneren Verbrennungszone derselben zu suchen. In dieser inneren Verbrennungszone verbrennt bereits ein Theil des Leuchtgases, während der andere größere Theil derselben hier zersetzt wird in Wasserstoff und Kohlenoxyd, Gase, welche allein unter gewöhnlichen Umständen mit nichtleuchtender Flamme brennen. Jenseits der innern Verbrennungszone sind sie durch die Verbrennungsproducte derselben und den von der beigemischten Luft übrig gebliebenen Stickstoff stark verdünnt, es ist daher nicht zu verwundern, daß die von den beiden Verbrennungszonen eingeschlossenen glühenden Gase nicht leuchten.

Die Abnahme der Leuchtkraft einer Flamme infolge von Zumischung von Luft zum Leuchtgas vor der Verbrennung ist aber nicht proportional der zugemischten Luftmenge. Unter Umständen kann sogar ein geringer Gehalt an Luft auf die Leuchtkraft des Gases einen günstigen Einfluss ausüben.

So veröffentlichten Silliman und Wurtz *), daß New-Yorker Straßengas, welches 2 pC. Luft enthielt, von derselben

*) Journal of Gaslighting 1869, p. 762.

befreit eine im Durchschnitt von 1 bis 2 (Max. 4) Kerzen verringerte Leuchtkraft zeigte. Daneben stellen sie eine Tabelle von Audouin und Bérard zum Vergleich auf, nach welcher Leuchtgas

| | | | |
|-------------------------|--------------------------------------|---|---|
| mit 1 pC. Luft gemischt | 6 pC. der ursprünglichen Leuchtkraft | | |
| " 6 pC. " | " 44 pC. " | " | " |
| " 40 pC. " | " 99 pC. " | " | " |
| " 45 pC. " | " 100 pC. " | " | " |

verlor.

Sie bemerken hierbei, daß das amerikanische Leuchtgas ein sehr kohlenstoffreiches war, während das von den französischen Gelehrten untersuchte ein gewöhnliches Leuchtgas gewesen zu sein scheint.

Es dürfte nicht uninteressant sein, noch einen Blick auf das Verhalten der in dem Leuchtgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe in der Hitze zu werfen. Berthelot beobachtete, daß CH_4 der Einwirkung der Wärme ausgesetzt eine merkwürdige Veränderung erleidet. Ein Theil desselben zerfällt in seine Elemente, während der andere sehr beträchtliche Theil in C_2H_2 umgewandelt wird. Anderswo theilt er die Bildung von C_2H_2 aus C_2H_4 unter Abspaltung von H_2 mit. Das Verhalten des C_2H_2 in der Hitze schildert er folgendermaßen. Wird reines C_2H_2 bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt, so entstehen durch polymere Condensation mehrerer Molecule allmählig C_6H_6 , C_8H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ u. s. w. Bei Gegenwart von Kohle zerfällt aber der Kohlenwasserstoff in seine Elemente. Durch N, CO u. s. w. wird die Zersetzung nicht verhindert, sondern nur verlangsamt.

Grubengas und Aethylen, die vorzüglichsten Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases, zerfallen also fortgesetzt der Wärme ausgesetzt in Kohlenstoff und Wasserstoff; denn ein Theil des CH_4 liefert die Kohle, deren Gegenwart die Zersetzung des entstehenden C_2H_2 fordert.

Dieses von Berthelot beobachtete Verhalten der Kohlenwasserstoffe in der Hitze vereinbart sich gut mit der Davy'schen Hypothese über die Natur des Leuchtens der Flamme. Die schönen Versuche Frankland's haben diese jedoch stark erschüttert. Frankland schreibt dichten glühenden Dämpfen das Leuchten der Flamme zu. Hiernach anzunehmen, daß *Kohlenstoffdampf* in der Flamme existire, steht aber in zu grellem Widerspruch mit den Eigenschaften des Kohlenstoffs, die wir bis jetzt kennen. Wir wissen aber auch noch nichts über die Druckverhältnisse im Innern der Flamme, die möglicherweise nicht ohne Einfluß auf die Erklärung des Leuchtens sind.

Barentin glaubte, daß der leuchtende Kern der Flamme einen gewissen Druck ausübe. Er veröffentlichte in einer Abhandlung „über das Ausströmen brennbarer Gase“ *) einige Beobachtungen über die in gleichen Zeiten ausströmenden Leuchtgasmengen, je nachdem das Gas frei in die Luft oder angezündet dem Brenner entströmt. Bei verschiedenen Brennern, die er anwandte, fand er die Mengen des ausgeströmten Gases, wenn es brannte, 26 pC., 33 pC. u. s. w. geringer, als wenn es nicht brannte. Er erklärte diesen Unterschied so : „Wenn ein brennbares Gas ausströmt und angezündet wird, erhitzt sich der in der glühenden Hülle befindliche Gas-kern und verzögert durch seine allseitige Expansion den Ausfluß des Gases.“ Mein Vater **) wies aber schon früher diese Erklärung zurück und setzte auseinander, daß der geringere Gasverbrauch lediglich seinen Grund in der Volumvermehrung habe, welchen das Gas erleidet, indem es den erhitzten Brennerknopf passirt.

*) Pogg. Annalen **102**, 183.

) Journal für Gasbeleuchtung **5, 355.

Ueber die eigentliche Ursache des Leuchtens der Flamme sind wir also zur Zeit noch im Ungewissen, und es zeigt uns diefs von Neuem, dafs noch nicht alle die Erscheinungen, die sich täglich vor unserem Auge abspielen, ihrem innersten Wesen nach von uns erkannt sind.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, die Vorgänge bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases so wie das Verhalten desselben bei höheren Temperaturen weiter zu studiren. Diese Arbeit vermag ich aber nicht abzuschliessen, ohne Herrn Geh. Rath Bunsen und Herrn Prof. Gräbe für den mit Rath und That geleisteten Beistand meinen Dank zu sagen.

Königsberg i. Pr., chem. Universitäts-Laboratorium.
