

das bei 15° abgelesene Volumen der wässerigen Destillat-  
schicht und G das Gewicht des angewendeten Käses be-  
deuten.

Das zur Destillation verwendete Petroleum soll ein farb-  
loses, gutes, etwa zur Hälfte unter 200° übergehendes Brenn-  
öl sein, das neben Kohlenwasserstoffen keine anderen flüch-  
tigen Bestandteile enthält. In manchen Fällen empfiehlt  
es sich vielleicht auch, nur die durch gebrochene Destillation

erhaltenen, unter 150° übergehenden Anteile des Petroleums  
zu verwenden.

Da das neue Verfahren der Bestimmung von Wasser im  
Käse gegenüber den bisherigen indirekten Methoden bedeu-  
tende Vorteile bietet, so habe ich eine Reihe vergleichender  
Untersuchungen angestellt. Hierbei wurde genau nach den  
Angaben von M a i und R h e i n b e r g e r verfahren; zu  
den sämtlichen Bestimmungen wurden ausschließlich die  
unter 150° übergehenden Anteile des Petroleums benutzt,  
die von der Firma Carl Buchner & Sohn, hier, zum Preise  
von 1,20 M, später zum Preise von 1,30 M für das Kilogramm  
bezogen wurden. Für die Proben wurden die von den beiden  
Autoren empfohlenen Präparatengläser von etwa 60 mm  
Breite und Höhe mit Deckelstopfen verwendet. Die De-  
stillation ging in allen Fällen glatt vonstatten; Zerspringen  
eines Kolbens und dadurch ein Verbrennen des Petroleums  
wurde bei einer Versuchsreihe von etwa 85—90 Bestimmung-  
en in keinem einzigen Falle beobachtet, so daß eine in  
dieser Richtung mir persönlich gemachte Befürchtung einiger  
Fachgenossen unnötig zu sein scheint. Eine Belästigung  
durch Geruch erfolgte nicht, obwohl die sämtlichen Bestim-  
mungen nicht unter dem Abzuge, sondern im Laboratorium  
vorgenommen wurden. Das Reinigen des Destillierkolbens  
gelang sehr leicht unter Verwendung von etwas Alkohol  
(denaturiert) und Natron- oder Kalilauge und Erwärmen  
auf dem Wasserbade.

Zum Vergleiche wurde die Bestimmung des Wassers in  
allen untersuchten Käseproben nach dem Verfahren der  
„Vereinbarungen“ ausgeführt. Hierbei wurden jeweils nur  
ungefähr 2 g Käse in Arbeit genommen.

Die bei den Versuchen erhaltenen Werte sind in der  
vorstehenden Übersicht aufgeführt. Bemerkte möge noch  
werden, daß Doppelbestimmungen in allen Fällen sehr gut  
übereinstimmende Zahlen ergeben haben.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß das Verfahren  
von M a i und R h e i n b e r g e r zur direkten Bestimmung  
des Wassers im Käse in kürzerer Zeit ausführbar ist, wie  
alle bisher bekannt gewordenen Methoden zur indirekten  
Bestimmung des Wassers; eine Belästigung durch Geruch  
findet bei diesem Verfahren — im Gegensatz zu dem Ver-  
fahren der Bestimmung der Trockenmasse — nicht statt.  
Die mit dem neuen Verfahren erhaltenen Werte sind manch-  
mal etwas höher, manchmal auch etwas niedriger, als die-  
jenigen, die bei der indirekten Wasserbestimmung nach den  
„Vereinbarungen“ erhaltenen. Auf Grund der bei meinen  
Versuchen gemachten Beobachtungen und Erfahrungen  
kann ich das Verfahren von M a i und R h e i n b e r g e r  
zur direkten Bestimmung des Wassergehaltes nur emp-  
fehlen.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle allen Un-  
tersuchungsstationen und Firmen, die mir für die Arbeit  
Proben von Käse überlassen haben, den ergebensten Dank  
für die liebenswürdige Unterstützung aussprechen.

[A. 88.]

## Über Entzündungstemperaturen (Zündpunkte) besonders von Brennstoffen.

Von Dr. H. HOLM, Nürnberg.

(Aus dem Laboratorium der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G.,  
Werk Nürnberg.)

(Eingeg. 29./3. 1918.)

Übersieht man die Reihe der Brennstoffe und anderer  
brennbarer Substanzen, so erkennt man entsprechend den  
drei Gruppen der gasförmigen, flüssigen und festen Stoffe  
— von wenigen Ausnahmen abgesehen — folgendes Haupt-  
unterscheidungsmerkmal.

Die G a s e bestehen aus sehr einfach zusammengesetzten  
Molekülen.

Die f l ü s s i g e n brennbaren Stoffe sind Kohlenwasser-  
stoffe mit geringen Mengen anderer Elemente (die für diese  
Betrachtungen aber unwesentlich sind) mit großen Moleku-  
largewichten; die technisch wichtigsten sind Gemische von  
quantitativ und in vielen Fällen auch qualitativ noch un-  
vollkommen bekannten Verbindungen.

Lieferant oder Hersteller	Bezeichnung der Käse	Wassergehalt in %	
		nach den „Verein- barun- gen“	nach C. M a i
A. E. S.	Limburger, halbreif . . . . .	59,1	59,6
	„ viertelreif . . . . .	54,9	54,5
	„ unreif . . . . .	54,4	55,0
H.	Camembert, vollfett, reif . . . . .	52,2	51,1
K. H.	Emmentaler . . . . .	35,0	35,1
	Vollfettgebirgsrahmkäse, feinsten . . . . .	53,34	53,2
	Rahm-Gervais, Doppelrahm . . . . .	48,26	48,5
	Brie Coulommiers, F. et M., Paris . . . . .	55,6	55,6
H. L.	Frühstückskäse . . . . .	59,47	60,6
	Echter Allgäuer Delikateßkäse . . . . .	56,46	56,8
	Dessertkäse, gar. 40—45% Fett in der Trockenmasse . . . . .	55,36	55,2
	Kaiserkäse . . . . .	57,49	57,5
K. H. K.	Camembert . . . . .	50,00	48,4
W. K.	Limburger, 4 Wochen alt . . . . .	56,92	55,8
	„ 6—8 Wochen alt . . . . .	58,69	58,8
	Stangenkäse, 12—15 Wochen alt . . . . .	52,17	51,2
W.	Limburger I . . . . .	54,08	53,5
	„ II . . . . .	57,11	56,8
	Allgäuer Stangenkäse I . . . . .	55,18	54,6
	„ II . . . . .	60,9	60,0
	Weißacker Bierkäse, fette Ware . . . . .	45,73	46,0
	„ . . . . .	40,59	40,7
M.	Liptauer . . . . .	41,36	41,0
	Romatourkäse . . . . .	48,79	48,4
	Ovarer Käse . . . . .	40,48	40,6
G. H.	Tafelkäse, jung, Kesselmilch 1,2% . . . . .	62,61	62,4
	Delikateßkäse, jung, Kesselmilch 1,2% . . . . .	62,98	63,2
	Gervais Imperial mit Rahmzusatz, frisch, Kesselmilch ca. 5% . . . . .	51,71	52,2
	Yoghurt, 1 Tag alt, aus Vollmilch, Kes- selmilch ca. 3,3% . . . . .	64,41	64,0
	Camembert, mittelreif, Kesselmilch ca. 3% . . . . .	60,06	60,0
	Portions-Roquefort, älter, Kesselmilch ca. 3% . . . . .	42,16	41,6
	Camembert, jung, aus feinsten Alpen- milch, Kesselmilch ca. 3% . . . . .	54,49	54,5
G. M. J.	Magerkäse, nach Tilsiter Art hergestellt Käse, nach Holsteiner Art hergestellt, mit Zusatz von 20% Vollmilch. Wil- stermarschkäse . . . . .	56,89	56,8
	Nach Tilsiter Art hergestellt, m. einem Zusatz von 50% Vollmilch . . . . .	53,04	52,2
	Nach Tilsiter Art aus reiner Vollmilch Käse nach Tilsiter Art mit einem Zusatz von 35% Vollmilch . . . . .	37,73	37,2
	„ . . . . .	32,61	32,8
M. J. P.	Schloßkäse . . . . .	53,57	53,6
	Neufchâtel . . . . .	58,78	58,5
	„ . . . . .	48,06	49,5
	Backsteinkäse . . . . .	62,10	63,8
	Holländer Käse . . . . .	37,74	37,8
G. H.	Limburger Käse, ca. 30% . . . . .	63,74	64,3
	„ „ ca. 25% . . . . .	63,66	64,2
	Romatourkäse, ca. 40% . . . . .	50,39	50,5
	Weißackerkäse, ca. 30% . . . . .	54,19	55,5
	„ „ ca. 40% . . . . .	47,1	47,5
	Romatourkäse, ca. 20% . . . . .	59,01	60,0
M. U. M.	Limburger I . . . . .	63,5	64,0
	„ II . . . . .	59,9	60,5
	„ III . . . . .	61,8	61,8
	„ IV . . . . .	60,5	60,5
	„ V . . . . .	52,4	52,5
	Feiner Allgäuer Limburger Käse . . . . .	58,5	59,0
	Limburger . . . . .	53,9	54,0
C. R.	Briekäse . . . . .	62,2	62,4
	Frühstückskäse . . . . .	61,2	61,2
	Allerfeinster Klosterkäse . . . . .	69,1	70,0
	Feinster Frühstückskäse . . . . .	69,96	70,0
	Feinster fetter Camembert . . . . .	68,32	68,5

Die festen bestehen meistens aus sehr großen Molekülen, deren Konstitution fast unerforscht ist.

Die Untersuchungsmethoden der Praxis erstrecken sich, abgesehen von der chemischen Analyse, auf rein physikalische Eigenschaften, sie haben meistens den Zweck, die in den Brennstoffen enthaltene gewaltige Wärmemenge zu bestimmen, um eine möglichst vollkommene Ausnutzung erzielen zu können, zum Teil auf die Gefahren hinzuweisen, die bei unsachgemäßer Behandlung entstehen, und Vorschriften zu geben, um bei sachgemäßem Arbeiten mit ihnen auch sie gefahrlos technisch verwerten zu können. Abgesehen von den eigentlichen Explosivstoffen sind für die festen Brennstoffe keine Methoden üblich, um ihre Entzündbarkeit zu bestimmen, und keine Vorschriften, um ihre vorzeitige Verbrennung zu verhindern. Als Maß für die Gefährlichkeit der flüssigen Brennstoffe gelten vor allem ihre Flammpunkte, d. h. die Temperaturen, bei denen sie durch geringe äußere Veranlassung, etwa eine kleine Flamme, entzündet werden können. Diese Zahlen geben ferner einen Anhalt über andere Eigenschaften, z. B. den Homogenitätsgrad; sie werden auch zur Beurteilung der Schmieröle herangezogen. Ferner erstrecken sich die Untersuchungen bei brennbaren Gasen und leicht Dämpfe abgebenden Flüssigkeiten auf die Explosionsfähigkeit ihrer Gemische mit Sauerstoff unter verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen.

Eine andere Eigenschaft, die in manchen Fällen von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die Beurteilung der brennbaren Stoffe ist, hat bisher noch verhältnismäßig wenig Beachtung gefunden; es ist das ihre Fähigkeit, sich ohne fremde Zündung, sei es durch Flammenberührung oder durch elektrischen Funken, überhaupt ohne sichtbare äußere Veranlassung allein durch erhitzte Luft oder ein anderes erhitztes Sauerstoffgemisch zu entzünden. Sie ist meines Wissens heute noch wenig erforscht, und außer einigen Bestimmungen an Gasen fehlt es noch ganz an zahlenmäßigen Angaben.

Man ist bisher ohne die Kenntnis dieser Entzündungstemperaturen oder „Selbstentzündungstemperaturen“ ausgekommen, doch wird dieser Mangel z. B. von der Maschinenbaupraxis schon empfunden, und es ist an der Zeit, diesem praktischen Bedürfnis durch Schaffung zahlenmäßiger Grundlagen für die erforderlichen Berechnungen abzuweichen.

Im folgenden wird die Temperatur, bei der zuerst Selbstzündung in Luft bei Atmosphärendruck eintritt, kurz **Zündpunkt** genannt werden. Der Zündpunkt ist also wohl zu unterscheiden von dem **Flammpunkt**, der Temperatur, bei der zuerst ein Aufflammen des Brennstoffes beim Nähern einer Zündflamme beobachtet wird, und von dem **Brennpunkt**, der Temperatur, bei der der Brennstoff nach dem Entzünden durch die Zündflamme weiterbrennt. Diese Bezeichnungsweise weicht zwar von anderen ab, doch herrscht in dieser Beziehung leider noch keine Übereinstimmung.

Die Kenntnis der Zündpunkte ist erforderlich, um eine sichere Beherrschung nicht nur der Entzündung, sondern auch der günstigen Flammenentwicklung und vorteilhaften Wärmeabgabe bei den verschiedenen Brennstoffen zu bewirken. Sie ist daher von Bedeutung bei Brennerkonstruktionen, bei der Gestaltung von Verbrennungskammern und anderen. Die heute schon mehrere Millionen Pferdestärken abgebenden Verbrennungsmaschinen für flüssige Brennstoffe verdanken ihr Dasein der Selbstzündung der Treiböle, ohne daß man genau weiß, welche Temperatur im Kompressionsraum, sei es in Glühkopfmotoren, sei es in Dieselmotoren, herrschen muß, um eine sichere Zündung zu gewährleisten. Die Neigung zur Selbstzündung birgt ferner Gefahren, sie spielt u. a. eine wesentliche Rolle bei Selbstzündung von Kohlenlagern, bei der Entstehung von Grubenbränden, bei Bränden gebrauchter Putzwolle, von Celluloid, bei Vorzündungen von Explosionsmaschinen, bei unsachgemäßer Schmierung von Kompressoren und bei Verwendung technischer Gase, besonders des Acetylens.

Durch Oberingenieur Kutzbach der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, Werk Nürnberg, bin ich veranlaßt, die relative Höhe der Zündpunkte einiger flüssiger Brennstoffe festzustellen; sie wurden dann noch auf andere

Stoffe ausgedehnt, um für den vermuteten ursächlichen Zusammenhang zwischen Zündpunkt und der chemischen Natur der brennbaren Stoffe neue Stützpunkte zu suchen. Diese Bestimmungen haben zu Ergebnissen geführt, die von Interesse sein dürften und zu weiterer Arbeit anregen können.

Es wurden also die Temperaturen bestimmt, bei denen verschiedene Stoffe unter möglichst gleichen Bedingungen zündeten, ohne daß die Zündung durch Flamme oder dgl. eingeleitet wurde. Es wäre eine solche Versuchsanordnung ideal, die es gestatten würde, bei vollkommen gleicher Lufttemperatur innerhalb des Untersuchungsraumes, ferner bei Ausschluß katalysierender Substanzen den Brennstoff in denkbar feiner Verteilung vorgewärmt einzuführen, dabei die Temperatur zu messen und die Glüh- bzw. Flammerscheinungen zu beobachten. Eine solche vollkommene Versuchsanordnung ist aber praktisch nicht möglich, und die Mängel des Apparates sind, besonders bei Gasen, von größtem Einfluß. Zu den unten mitgeteilten Versuchen diene folgende Versuchsanordnung:

In dem zylindrischen Erhitzungsraum eines Heraeus'schen Röhrenofens in senkrechter Stellung wurde auf ein in der Achse stehendes Porzellanrohr ein glasierter Porzellantiegeldeckel umgekehrt gelegt. Auf dem Deckel befand sich die nackte Lötstelle eines Platin-Platin-Rhodiumelementes, das die Temperatur an einem geeigneten Galvanometer angab. Der Apparat bietet die Möglichkeit, daß Porzellandeckel und die ihn umgebende Atmosphäre praktisch gleiche Temperaturen haben; ein langsamer Luftstrom zog dabei durch den Verbrennungsraum.

Bei der Untersuchung brennbarer Gase wurde durch ein feines Porzellanrohr, wie man es bei Thermoelementen zur Isolierung der Drähte benutzt, ein langsamer Gasstrom geleitet, der eine Flamme von Erbsen- bis Bohnengröße speisen konnte. Die Austrittsöffnung des Porzellanrohres befand sich etwa 1–2 mm über dem Porzellandeckel, auf dem auch die Lötstelle des Pyrometers aufsaß. Von 10 zu 10° wurde die Gaszufuhr für kurze Zeit geöffnet; die Temperatur, bei der zum erstenmal das Gas unter Flammen- oder Explosionserscheinung brannte, wurde als sein Zündpunkt angesehen. Es wurden so die Bestimmungen von Leuchtgas, Wasserstoff und Ammoniak ausgeführt.

Bei der Bestimmung der Zündpunkte der flüssigen Brennstoffe geschah die Zufuhr tropfenweise. Senkrecht über dem erhitzten Porzellandeckel wurde die Ausflußöffnung einer Bürette angebracht und von 10 zu 10° jedesmal ein Tropfen fallen gelassen. Bei einer bestimmten Temperatur wurde für jeden brennbaren Stoff der Zündpunkt erreicht; das Aufflammen geschieht nicht immer sofort, oft erst nach 2–3 Sekunden, es wurde jedoch bei diesen Versuchen die Temperatur abgelesen, bei der überhaupt noch Zündung eintritt. Meist tritt bei einer diese um 20° übersteigenden Temperatur die Selbstzündung sofort ein.

Bei festen Brennstoffen wurde jedesmal eine Messerspitze voll gepulverter Substanz auf den Deckel geschüttet, und die Temperatur bestimmt, bei der ein Glimmen auftrat. Das dauerte oft, wenn der Zündpunkt nur wenig überschritten war, 5–10 Sekunden. Zur Flammenbildung wäre eine größere Menge erforderlich gewesen; diese hätte bei der Versuchseinrichtung andere Fehler zur Folge gehabt. Diese Brennstoffe wurden in lufttrockenem Zustande verwendet. Wegen ihrer Eigenart sind die Bestimmungen dieser festen Stoffe verhältnismäßig ungenau, wie später noch gezeigt wird.

Ich bin mir wohl bewußt, auf diese Weise keine absolut richtigen Werte erhalten zu haben; andere Versuchsbedingungen werden auch andere Werte liefern, und vielleicht ist hierin der Grund zu suchen, weshalb auf dem Gebiete bisher nur wenig Untersuchungen angestellt sind. Mit Fehlern ist aber jede Materialprüfung behaftet, und wie in der Ölprüfung bei der Flammpunktsbestimmung durch internationale Vereinbarung ein genau festgesetzter Normalapparat mit vorgeschriebener Arbeitsweise geschaffen ist, der die Werte verschiedener Laboratorien und Beobachter vergleichbar macht, so wird sich auch für die Bestimmungen der Zündpunkte an den heute technisch sehr wichtigen flüssigen Brennstoffen ein Normalapparat schaffen lassen, wenn das Bedürfnis anerkannt ist.

Tabelle I.

Zündpunkte Grade C in Luft.

Ammoniak . . . . .	(780)
Leuchtgas . . . . .	(600)
Wasserstoff . . . . .	(470)
Benzin . . . . .	415
Petroleum . . . . .	380
Gasöl . . . . .	350
Rumän. Ölrückstände . . . . .	380
Schmieröl { Maschinenöl . . . . .	380
{ Kompressorenöl . . . . .	410
Paraffinöl (Braunkohlenteeröl) . . . . .	370
Festes weißes Paraffin . . . . .	310
Steinkohlenteer . . . . .	500
Teeröl . . . . .	580
Äther . . . . .	400
Aldehyd . . . . .	380
Alkohol . . . . .	510
Aceton . . . . .	570
Benzol . . . . .	520
Xylol . . . . .	500
Anilin . . . . .	530
Cellulose . . . . .	(360)
Torf (lufttrocken) . . . . .	(280)
Braunkohle (lufttrocken) . . . . .	(250)
Steinkohle (böhm.) . . . . .	(390)
Anthrazit . . . . .	(440)

Die Tabelle I enthält die Ergebnisse einer Versuchsreihe, die auf diese Weise unter möglichst gleichen Bedingungen erhalten wurden. Die Werte, denen größere Fehler anhaften, sind eingeklammert. Die gefundenen Temperaturen liegen zwischen rund 200 und 700°. Bei Durchsicht der Tabelle fällt zunächst auf, daß sich die drei Gruppen der gasförmigen flüssigen und festen brennbaren Stoffe auch durch die Höhe ihrer Zündpunkte deutlich voneinander unterscheiden. Die Neigung zur Selbstzündung ist aber oft entgegengesetzt der Entflammbarkeit durch Einleitung der Zündung. Zunächst überrascht diese Tatsache, man sollte meinen, ein brennbares Gas sei dem Einfluß des Verbrennungsträgers, des Sauerstoffes, bei der gegenseitigen Durchdringung und besseren Berührung der Teilchen mehr unterlegen als ein flüssiger oder fester Brennstoff. Das Gleichgewicht, dem z. B. das System  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  zustrebt, verlangt ebenfalls eine energische Reaktion. Es kommt also auch nicht auf die Energie an, die ein System auszulösen vermag, es muß ein anderer Faktor für die Entstehung der Selbstzündung maßgebend sein.

Der Chemiker erkennt aus der Tabelle, daß diejenigen Stoffe am leichtesten selbstzünden, die im chemischen Aufbau kompliziert sind und leicht einer Zersetzung unterliegen, und daß die Elemente und beständigen Moleküle aus meistens wenigen Atomen fast immer am schwersten zünden. Scheinbare Ausnahmen bilden einige Stoffe, die nicht eigentlich zu den Brennstoffen und verwandten gehören. Die Flamme der verbrennenden Leichtmetalle ist z. B. die Folge der Zersetzung des Wassers und Verbrennung des Wasserstoffes im status nascens (Ionenzustand). Das leichte Zünden des elementaren Phosphors beruht auf der leichten Umwandlung desselben in seine polymorphe Form, die, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

Van't Hoff sagt schon 1884 in seinen Etudes de dynamique chimique, daß die Entzündungstemperatur diejenige Temperatur ist, bei welcher der anfängliche Wärmeverlust (infolge von Leitung, Strahlung usw.) der Wärmemenge gleich ist, die die Umwandlung gleichzeitig liefert. er gibt ferner drei Bedingungen an, denen bei jeder Entzündung Genüge geleistet wird.

1. Die Umwandlung, welche die Entzündung erzeugt, ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.
  2. Die betreffende Umwandlung verläuft schon mehr oder weniger schnell unterhalb der Entzündungstemperatur.
  3. Sie wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt.
- Aktivierung durch Umwandlung, Spaltung oder Umlagerung, ist also für die Selbstzündung brennbarer Stoffe mit Sauerstoff Bedingung, die Temperatur, bei der dieser Vorgang zur Zündung führt, ist der Zündpunkt. Er wird

beeinflußt durch die Feinheit der Verteilung des Brennstoffes, durch katalytische Einwirkungen, Druck u. a. In den meisten Fällen ist der Vorgang mit der Abspaltung von Gasen oder Dämpfen verbunden.

Der Zusammenhang zwischen Zerfall und verstärkter Reaktionsfähigkeit äußert sich nun verschieden bei den festen, flüssigen und gasförmigen brennbaren Stoffen. Bei den gasförmigen Brennstoffgemischen genügt eine geringe Energie, aber hohe Temperatur ist erforderlich zur Einleitung und schnellen Fortpflanzung des Ionen- bzw. Elektronenzustandes, während die festen Brennstoffe an der Luft schon bei niedriger Temperatur selbstzünden, und mehr Energie zur größeren Zerfallsgeschwindigkeit und Flammenbildung erforderlich ist.

In einigen Beispielen soll der charakteristische Unterschied zwischen den gasförmigen, flüssigen und festen brennbaren Stoffen veranschaulicht und in einigen Folgerungen deren technische Bedeutung gezeigt werden.

Zunächst einige Beispiele aus der anorganischen Chemie. Am beständigsten ist wohl der Wasserstoff. Die Bestimmung seines Zündpunktes ist aber dadurch besonders erschwert, daß der Einfluß katalytischer Substanzen außerordentlich groß und praktisch nie ganz zu vermeiden ist. Dixon & Coward (The Ignition-Temperatures of Gases, J. of the chem. Society, London 1909, 95, 1) haben 1909 eine ausführliche Abhandlung über Entzündungstemperaturen von Gasen veröffentlicht; sie fassen einleitend die Ergebnisse der bis dahin ausgeführten Bestimmungen an Wasserstoff-Sauerstoffgemischen zusammen. Die Selbstzündungstemperaturen liegen danach zwischen 514 und 845°, sie selbst finden 580—590° (Tab. II).

Tabelle II.

Zündungstemperaturen von Gasen in Luft nach Dixon und Coward. Grade C.

Wasserstoff . . . . .	580—590
Methan . . . . .	650—750
Äthan . . . . .	520—630
Äthylen . . . . .	542—547
Acetylen . . . . .	406—440

In der hier beschriebenen Versuchsanordnung wurde Selbstzündung schon bei 470° beobachtet, sie fand dann explosionsartig statt, die Einleitung der Zündung an der heißen Wand konnte deutlich beobachtet werden. Um den Einfluß der rauhen Wandung aus Marquardtscher Masse auszuschalten, wurde in der Mitte des Ofens ein innen glasiertes Porzellanrohr gestellt, und der Wasserstoff in dieses geleitet; auf diese Weise wurde der Zündpunkt schon um 70° erhöht. Nachdem das Thermoelement als Katalysator entfernt war, zündete der Wasserstoff erst bei noch wesentlich höherer Temperatur; noch immer blieb aber der Einfluß des porösen Zuleitungsrohres bestehen. Es ist also mit Sicherheit aus diesen Werten zu schließen, daß unter idealen Versuchsbedingungen, also in freier Atmosphäre, erst bei noch wesentlich höheren Temperaturen Selbstentzündung eintritt. Es ist vermutlich Zerfall des Moleküles (Dissoziation) erforderlich, und es gehören bei Ausschluß katalytischer Substanzen sehr hohe, noch nicht einwandfrei bestimmte Temperaturen dazu, das Wasserstoffmolekül zu zerlegen und ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch allein durch Temperaturerhöhung zu entzünden. Auch auf die anderen brennbaren Gase und Gasgemische ist die Aktivierung durch die sog. Katalysatoren oder nur durch Verdichtung der Gase an den Gefäßwänden, besonders an rauhen, von größter Bedeutung. Bone hat deren Einfluß auf verschiedene Gasgemische studiert, und sein neues Verfahren der flammenlosen Verbrennung beruht auf der katalysierenden Reaktionsbeschleunigung durch heiße, poröse Körper. Das Verfahren wäre ohne die relative Beständigkeit der Gasmenge in freier Atmosphäre also bei Abwesenheit katalytischer Substanzen nicht denkbar.

Die große Beständigkeit von Ammoniak ist ebenfalls bekannt. Es gehört Glühhitze und andauernde Einwirkung elektrischer Funken zu seiner Zerlegung. Damit stimmt der hohe Zündpunkt seiner Mischung mit Luft überein. Er wird durch Anwesenheit von Metallen erniedrigt; es konnte der

Einfluß des Platins des Thermoelementes deutlich durch schnelles Aufheizen des Drahtes, also Verbrennen von Ammoniak an seiner Oberfläche beobachtet werden. Leichter zünden Phosphorwasserstoff und Siliciumwasserstoff. Ihre geringe Beständigkeit gegenüber dem Ammoniak ist bekannt; sie zerfallen schon bei sehr niedriger Temperatur unter Selbstzündung an der Luft und sind daher als Begleiter von leicht entflammbaren Gasen gefährlich.

Als flüssige brennbare Substanzen sind hier Schwefelkohlenstoff und der flüssige Phosphorwasserstoff zu nennen; nur bei niedriger Temperatur beständig, zündet der letztere schon bei Zimmertemperatur.

Feste, brennbare, anorganische Stoffe von Bedeutung gibt es nur wenig.

Vom gelben Phosphor als leichtzündbarem festen Stoff, ist schon gesprochen, er neigt zur Selbstzündung während der Umwandlung in eine andere Modifikation. Charakteristisch sind viele leicht zerfallende, ihrer Natur nach leicht brennbare feste Stoffe, sie tragen oft den Charakter von Explosivstoffen, z. B. die Stickstoff-Wasserstoffsäure, die schon bei geringer Reibung unter heftigen Explosionserscheinungen zündet und die Nitratgemische mit Schwefel und Kohle; diese verdanken ihre große Reaktionsfähigkeit vermutlich der Unbeständigkeit des Schwefels bei Reibung und Stoß. Weniger gefährlich als die Stickstoff-Wasserstoffsäure ist das Hydroxylamin (sein Schmelzpunkt liegt bei 33°) und noch weniger das Hydrazin, eine Flüssigkeit bei Zimmertemperatur.

Der Unterschied zwischen fest, flüssig und gasförmig ist demnach bei den anorganischen brennbaren Stoffen deutlich erkennbar. Charakteristischer ist er bei den organischen Verbindungen, wesentlich verschieden verhält sich jedoch die aromatische Reihe von der aliphatischen.

Der einfachste, typisch aliphatische Brennstoff ist das Methan. Sein Zündpunkt liegt nach Dixon und Coward zwischen 650 und 750° (Tab. II). Seine einfache Struktur und große Beständigkeit verursachen dessen Höhe. Auch bei Methan ist der Einfluß katalytischer Substanzen nicht zu vermeiden, und sein Zündpunkt bei Abwesenheit derselben daher wesentlich höher. Ähnlich verhält sich das Äthan; abweichend ist dagegen das Äthylen und noch mehr das Acetylen. Die Eigenschaft des letzteren Gases, sich unter gewissen Bedingungen in Kohlenstoff und Wasserstoff leicht zu spalten oder unter anderen Umständen sich unter Bildung von Benzol umzuwandeln, läßt seinen fast um 200° niedrigeren Zündpunkt erklären. Die Aufspaltung des Acetylens ist von großer Wärmeentwicklung begleitet; eine einmal durch Zerfall des Acetylens eingeleitete Reaktion ist daher besonders heftig.

Die nächst höheren Glieder der Reihe haben den Charakter von Dämpfen, die folgenden sind flüssig und die noch höheren schließlich fest. Diese Reihe mit ihren Abarten und deren ungesättigten und verzweigten Ketten ist in den Erdölen und deren Destillaten vertreten. Die beständigsten unter ihnen sind wieder die ihrer Struktur nach einfachsten Körper Pentan bis Dekan, die im Ligroin und Benzin vorwiegend enthalten sind. Sie vergasen bzw. verdampfen schnell; als Dämpfe zersetzen sie sich aber bei niedrigerer Temperatur als die vollkommenen Gase, wie Methan und seine nächsten Homologen, und zünden ebenfalls bei entsprechend niedriger Temperatur (415°).

Das Petroleum, die nächst höhere Fraktion des Erdöles, hat seinen Zündpunkt bei 370°; bei etwas niedrigerer Temperatur zündete ein Muster eines Gasöls, das aus siedenden Produkten des Erdöles und größeren Molekülen besteht, die daher leichter zerfallen und daher auch leichter zünden. Bei diesen chemisch nicht genau definierten Stoffen spielen auch Herkunft und der Betrieb der Raffinerien eine wesentliche Rolle, da die Bindungsverhältnisse — Aethylen- und Acetylen-Kohlenwasserstoffwasserstoffe, sowie verzweigte Ketten und leichtzerfallende Ringe, wie bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen gezeigt wurde, von Einfluß sind. Den Einfluß von Unreinheit und Herkunft auf die Selbstzündung zeigt der Unterschied zwischen den Zündpunkten von drei Sorten Benzin.

	Zündpunkt	spez. Gewicht
Benzin für Kraftwagen . . . . .	415°	0,75
Benzin für Luxuswagen . . . . .	430°	0,695
Wasch- und Lötlöbenzin. . . . .	460°	0,745

Es folgt in der Paraffinreihe das feste Paraffin. Als feste Substanz aus hoch molekularen Kohlenwasserstoffen mit offener Kette spaltet sie leichter, als die bisher betrachteten flüssigen Brennstoffe; sein Zündpunkt liegt bei 310°; er bildet so das Endglied mit dem niedrigsten Zündpunkt in der Reihenfolge gasförmig-flüssig-fest der Paraffinkohlenwasserstoffe.

Eine andere Gruppe von Erdöldestillation bilden die Schmieröle. Nach der chemischen Konstitution gehören sie zu den Terpenen, Naphthenen und ähnlichen hydrierten Ringen mit Seitenketten. Sie können als solche schon in dem Rohöl vorhanden sein, sie entstehen aber jedenfalls zum großen Teile bei der Destillationstemperatur. Der Zündpunkt des Schmieröles wurde an zwei Mustern bei 380° (Maschinenöl) bzw. 410° (Kompressoröl) festgestellt. Die Höhe der Destillationstemperatur, die höher ist, als die der bisher betrachteten Kohlenwasserstoffe mit großen Molekulargewichten hat ihre Umwandlung in diese beständigeren Kohlenwasserstoffe mit meist kleineren Molekulargewichten herbeigeführt und dadurch ihre Zersetzungstemperaturen und Zündpunkte entsprechend erhöht.

Diese Werte sind für die Beurteilung mancher Schmieröle von der größten Bedeutung; die Fabrikanten von Kompressorölen sollten besonders vom Gesichtspunkte der Selbstentzündung in heißer Luft auf Herstellung von Ölen mit hohen Zündpunkten ausgehen, da Viscosität, Flammpunkt und andere Bestimmungen diese Eigenschaften nicht charakterisieren.

Die Zersetzung und Zerstörung der Erdölrückstände wird bei der Krakdestillation und Ölgasbereitung technisch verwertet. Es muß also bei einem ursächlichen Zusammenhang zwischen Zerfalls- und Destillatintemperatur, also bei Luftabschluß einerseits und Zündpunkt, bei Anwesenheit von Luft andererseits annähernde Übereinstimmung herrschen, sie ließe sich bei der Krakdestillation unter Atmosphärendruck leicht nachweisen.

Die Tabelle enthält ferner die Zündpunkte von Aceton, Alkohol, Äther und Aldehyd. Sie lassen vielleicht zahlenmäßig den Einfluß des auf verschiedene Art gebundenen Sauerstoffes auf ihre relative Temperaturbeständigkeit erkennen.

Die ringförmigen Verbindungen der Naphthene leiten über zu den beständigen Ringen der Benzolreihe. Als Produkte, die bei hohen Temperaturen unter Luftabschluß entstanden sind, unterliegen sie keiner weiteren Umwandlung und zerfallen nicht bis ungefähr die gleiche Temperatur erreicht ist, bei der sie entstanden sind; ihr Zündpunkt liegt daher entsprechend hoch. R i e p p e l (Forschungshefte des Ver. D. Ing. Heft 55,) hat auf diesen grundsätzlichen Unterschied der beiden Reihen (der aromatischen und aliphatischen) und dessen praktischen Bedeutung für die Verwendbarkeit der Öle im Dieselmotor hingewiesen und mit Recht die Konstitution zur Erklärung des Unterschiedes herangezogen. Der Grund für das schlechte Verhalten der Teeröle ist also die geringe Zündfähigkeit der Stoffe aus der geschlossenen Benzolreihe gegenüber den unbeständigen und daher auch für die Ölgasbereitung wichtigeren der aliphatischen Reihe. Nach der Tabelle haben Benzol, Xylol und Anilin Zündpunkte, die denen der beständigen Gase am nächsten kommen. Auch eine Probe rohen Steinkohlenteeres ergab praktisch die gleichen Werte.

Aus der vergleichenden Betrachtung dieser beiden Brennstoffgruppen folgt ferner, daß das Atomverhältnis  $\frac{H}{C}$  nicht an sich maßgebend ist zur Beurteilung ihrer Brauchbarkeit im Dieselmotor, wie R i e p p e l angenommen hat und von anderen anerkannt wurde. Nach deren Meinung gilt als unterste Grenze das Verhältnis  $\frac{H}{C} = \frac{1,5}{1}$ . Es müßten demnach bei gutzündenden Stoffen auf ein Atom C mindestens 1,5 Atome H kommen. Benzin, dessen Analyse 85,20%

C und 14,80% H ergibt, dem demnach ein Atomverhältnis  $\frac{H}{C} = \frac{2}{1}$  zukommt, würde dem entsprechen; es ist aber praktisch weniger geeignet, und zwar aus dem Grunde, weil seine kleineren Moleküle große Beständigkeit haben. Die Ungültigkeit der Annahme, daß das Atomverhältnis das wesentliche Kennzeichen für die Eignung eines Brennstoffes ist, geht ebenfalls aus dem Verhalten der Reihe  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  (s. Tabelle von Dixon und Coward) hervor, außerdem aus den unten zu betrachtenden festen Brennstoffen; diese haben zum Teil einen H-Gehalt, der noch niedriger ist, als der des Benzols, und doch zünden sie bei sehr niedrigen Temperaturen.

Auf die Vorgänge bei der Verbrennung, also in der Flamme, ist auch der Zündpunkt von Einfluß, und das abweichende Verhalten der aliphatischen Körper von den aromatischen ist darauf zurückzuführen. Die aliphatischen Körper verbrennen ruhiger, weil in der Flamme, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur allmählich Abspaltung, Zersetzung und Vergasung stattfindet. Darauf beruht die Möglichkeit, Petroleum in der für diesen Brennstoff geschaffenen Lampe zu verwenden. Bei abgenommenem Lampenzylinder rußt die Flamme, weil zu viel Wärme nach außen abgegeben wird, und diese zur Entzündung des letzten Spaltungsproduktes, des Rußes, nicht mehr ausreicht.

Bei der Verbrennung der aromatischen Körper muß daher besonders von vornherein auf Erzeugung höherer Temperaturen, die zur Entzündung nötig sind, geachtet werden. Wenn die Teerölflamme z. B. durch zu viel Luft unnötig abgekühlt wird oder auf andere Weise gezwungen wird, ihre Wärme schnell nach außen abzugeben, dann reicht die Temperatur für die regelmäßige Verdampfung zur Spaltung der Teilchen oder Sprengung der Ringe nicht aus, die Flamme kann sich nicht ruhig entwickeln, sie flackert z. B. im Gebläsebrenner unter lautem Geräusch, sie wird leicht weggeblasen und rußt stark.

In den Einrichtungen für Ölfeuerung kommt der charakteristische Unterschied zwischen Mineralöl und Teeröl immer deutlicher zutage. Während man anfangs die amerikanischen Einrichtungen unverändert für Teeröl anwendete und große Schwierigkeiten fand, begegnet man heute diesen Schwierigkeiten mit Recht durch wirksame Vorwärmung des Öles und der Verbrennungsluft. Bei Teerölen ist nur eine geringe Vorwärmung möglich wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit, dagegen wird die Luft neuerdings sehr weit vorgewärmt; sie vermag so die genügende Menge Teeröl schnell zu verdampfen, die vorhandene Wärme reicht ferner noch aus, um genügend Teilchen wirksam aufzuspalten, zu zünden, und das Teeröl brennt unter diesen Temperaturverhältnissen ebenso sicher und ruhig, wie Mineralöl in Luft von gewöhnlicher Temperatur. Beim Aufspalten der Benzolringe wird eine größere Energie durch freie Valenzen wirksam; wenn daher für feine Verteilung und günstige Luftmenge gesorgt ist, dann brennt das Teeröl mit sehr heißer, kleiner Flamme. Einer vorzeitigen Wärmeabgabe der Flamme beugt man ferner wirksam durch eine Verbrennungskammer vor, damit im Heizraum selbst im regelmäßigen Betriebe keine dampfförmigen oder rußartigen Spaltungsprodukte mehr auftreten können; es sind dann nur Gasgemische aus einfachen Stoffen vorhanden, deren Zusammensetzung durch das Wassergasgleichgewicht und die Temperatur bestimmt ist.

Der Vollkommenheit halber sind in der Tabelle I noch die unter den gleichen Verhältnissen erhaltenen Zündpunkte einiger fester Brennstoffe aufgeführt. Trotz der großen Ungenauigkeit der Methode bei diesen Stoffen bietet diese Reihe eine neue Stütze für die Behauptung, daß die brennbaren Stoffe, die bei der Größe ihrer Moleküle leicht unter Abgabe von Gasen und Dämpfen zerfallen, besonders niedrigen Zündpunkt haben. Ihre Zusammensetzung ist zwar nicht bekannt, jedenfalls sind die Moleküle dieser Körperklasse bedeutend größer, als die der bisher betrachteten.

Der Anthrazit hat eine langsame Destillation unter Luftabschluß bei erhöhter Temperatur durchgemacht. Er gibt daher bei entsprechend hoher Temperatur zerfallende Gase ab. Nicht unbeträchtlich niedriger zündet die bituminöse Kohle. Die Entzündungstemperatur der untersuchten böh-

mischen Steinkohle liegt etwa 50° niedriger; der Gasgehalt dieser Kohle ist größer, entsprechend der niedrigeren Phase der natürlichen Destillation aus einer, wenn überhaupt, so doch nur unwesentlich verschiedenen Pflanzenart. In den verschiedenen Braunkohlen und dem Torf finden wir die Verkohlungsstadien jüngeren geologischen Zeitalters, des Tertiärs. Sie sind nicht den Temperaturen ausgesetzt gewesen wie die Steinkohle und der Anthrazit, sondern sind zum Teil Produkte von Bakterien; je nach Alter u. a. sind sie einem größeren oder geringeren Grade der Verkohlung aus der Cellulose erlegen, und dementsprechend ist auch die Neigung der verschiedenen Sorten, sich zu zersetzen und zu zünden, verschieden. Vielleicht begünstigen die in ihnen enthaltenen, sich leicht zersetzenden Proteinstoffe ihre leichte Entzündbarkeit.

Die häufigen Brände in Kohlenlagern und Brikettieranlagen von Braunkohlen, beim Trocknen von Torf u. a. hat man durch die langsame Oxydation der Kohle selbst oder durch Oxydation von Pyriten und anderen anorganischen Verbindungen erklärt. Das scheint nach obigem jedenfalls nicht in allen Fällen und nicht unbedingt zur Erklärung der Brände nötig zu sein, wenn auch Anwesenheit von Pyriten und anderen katalytisch wirkenden Stoffen ihre Entstehung begünstigen wird. Auch wird mit der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen in den Kohlen und deren leichten Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff die Neigung zur Selbstzündung erklärt; diese Ansicht ist wohl nicht zutreffend, denn Doppelbindung an sich ist auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gegenüber freiem Sauerstoff beständig, wie die Zündpunkte von flüssigen Brennstoffen mit Äthylenbindungen und von Äthylen selbst zeigen. Die Abspaltbarkeit von Kohlenwasserstoffgruppen aus gesättigten Ketten ist jedenfalls größer, daher zerfällt und zündet ein gesättigtes Paraffin bei niedrigerer Temperatur. Ebenso bedingen Größe und Aufbau der Moleküle, aus denen die Kohle besteht, vor allem deren leichte Aufspaltung, sie können allein zur Erklärung der leichten Selbstzündung bei diesen chemisch noch unerforschten Verbindungen dienen.

Die Angaben der Literatur aus der letzten Zeit können wohl alle zur Bestätigung dieser Auffassung herangezogen werden.

S. Dennstedt, Die Gefahren der Steinkohle I, II und III; Angew. Chem. 1908 und 1912.

S. W. Paarlou, Kreßmann, Die Selbstentzündung der Kohle. Ref. s. Angew. Chem. 25, 915 (1912).

Porter u. Ovitz, Über Verschlechterung und Selbstzündung von Steinkohle beim Lagern. Ref. s. Angew. Chem. 26, I, 86 (1913).

Archibald u. Lawrence, Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Kohlen. Ref. s. Angew. Chem. 26, I, 87 (1913).]

Laboratoriumsversuche haben danach ergeben, daß, wenn beim Zerfall von Kohlen auch bei niedrigen Temperaturen Luft zugegen ist,  $CO_2$  in den austretenden Gasen vorhanden ist, während beim Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff Methan, Äthan u. a. meist gesättigte Körper nachgewiesen wurden. Erst bei höheren Temperaturen werden Gase aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen überwiegen.  $CO_2$  deutet auf Verbrennung, diese muß also während des Zerfalles weit unterhalb des beobachtbaren Zündpunktes unsichtbar erfolgt sein. Die Gefahr bröckeliger Kohle besteht demnach darin, daß beim schnelleren Auseinanderfallen auch eine größere Menge wirksamer Substanzen vorhanden ist, die einer Spaltung unterliegt; die Erwärmung durch unsichtbare Verbrennung erfolgt daher schneller, und damit ist wieder die Bedingung zur leichteren Flammenbildung gegeben. Frisch geförderte Kohle neigt ferner mehr zur Selbstzündung, weil Druckverminderung beim Zerstoren des Flötzes den Zerfall begünstigt. Gasartige mit Luft explosive Zersetzungsprodukte treten erst sekundär auf, und zwar in gefährlicher Menge, wenn beträchtliche Temperaturerhöhung infolge von Verbrennung stattgefunden hat, Sauerstoff ist dann z. B. bei Bunkerbränden nicht mehr vorhanden, und neuer Sauerstoff kann nicht in genügender Menge hinzutreten. Wärme, Sonne, Feuchtigkeit, Wind u. a. können die Vorgänge begünstigen.



Bei der Abspaltung von Gruppen wird auch von der zurückbleibenden Kohlensubstanz Sauerstoff aufgenommen werden. Diese Sauerstoffaufnahme macht sich durch Verlust an Heizwert und anderen Eigenschaftsänderungen beim Lagern der Kohlen bemerkbar.

Einen Anhaltspunkt für das Auftreten unsichtbarer Verbrennung gibt auch folgende Beobachtung bei den Versuchen in dem oben beschriebenen Apparate. Läßt man die festen Brennstoffe fein verteilt in den Ofen fallen, dann entgasen und verbrennen sie ohne Flammen- und Glüherscheinung, läßt man eine Messerspitze voll auf einmal hinein, dann wird an der Stelle der Unterlage und in der sie umgehenden Atmosphäre durch Verdampfen des hygroskopischen Wassers und Entgasung Wärme entzogen, während die Lötstelle eine höhere Temperatur annimmt. Es wurde sogar beobachtet, daß das Thermoelement langsam steigende Temperatur anzeigt, ohne daß Verbrennung sichtbar wurde. Die Temperaturerhöhung der Lötstelle beweist aber, daß Verbrennung stattfand, die natürlich unter anderen Versuchsbedingungen zu sichtbarer Zündung und Flamme führt. Daß der Zündpunkt von Torf, Cellulose und Braunkohle in trockenem Zustande jedenfalls viel tiefer liegt, als die auf obige Weise bestimmte Temperatur angibt, weiß jeder, der Feuchtigkeitsbestimmungen in diesen Brennstoffen gemacht hat; trockener Torf und trockene Braunkohle zünden oft schon bei 100° im Trockenschrank. Trotz des großen Sauerstoffgehaltes dieser Brennstoffe zünden sie leichter als Kohlen und Anthrazit, weil sie keine oder wenigstens im Vergleich zu letzteren nur wenig ungesättigte Verbindungen enthalten, sondern gesättigte kettenförmige Verbindungen sind, wie ihre Destillationsprodukte, die schon bei niedriger Temperatur entstehen, beweisen. Die leicht zerfallenden, großen Ketten sind auch hier der Grund für die leichte Zündung, bei Torf wird sie noch begünstigt durch die feine Verteilung und seine faserige Struktur. Die Versuche sind der Vollkommenheit halber mit den vorhergehenden angestellt und angeführt. Die Temperaturen geben aber nicht hinreichend den charakteristischen Unterschied gegenüber den flüssigen Brennstoffen wieder.

Der beste Beweis für die unter günstigen Verhältnissen leicht stattfindende unsichtbare Verbrennung sind die Vorgänge im tierischen Organismus. Die in den Verdauungsorganen ausgeschiedenen vom Blut aufgenommenen Fette, Eiweißkörper u. a. verbrennen vollkommen zu Kohlensäure und Wasser, und auch die Temperatur der Kaltblüter genügt zum regelmäßigen Reaktionsverlauf.

Es ist in diesen Betrachtungen angenommen, daß der Einfluß des Sauerstoffes in allen Fällen gleich ist. Mit Ausschluß der katalytischen Erscheinungen, zu denen auch die Selbstzündung des Phosphors gerechnet werden muß, ist diese Annahme wohl berechtigt, denn nach dem Beispiel des schwer zündenden Gasluftgemisches ist die Zündungsursache nicht auf eine Aktivität des Sauerstoffes zurückzuführen; seine Aktivierung ist im allgemeinen eine Folge der Umwandlung der brennbaren Stoffe, sie wird durch sie aber auch bei niedrigen Temperaturen herbeigeführt. Praktisch ist bei Selbstzündung der Gase Katalyse das Wesentliche, ihr Einfluß nimmt im allgemeinen gruppenweise mit der Größe der Moleküle ab, sie ist für die Zündung bei flüssigen und festen Brennstoffen von untergeordneter Bedeutung, während umgekehrt bei den gasförmigen eine Zündung durch Temperatur äußerst schwer erfolgt.

Die angeführten Beispiele und Erörterungen haben einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Umwandlungs- bzw. Zerfallstemperatur gezeigt. Falls dieser Parallelismus auch nur für manche Körperklassen einwandfrei bestätigt ist, lassen sich umgekehrt aus den ermittelten Zündpunkten Schlüsse auf die Umwandlungs- bzw. Zerfallstendenzen ziehen. Eine vielseitige Anwendbarkeit von praktischem und auch von wissenschaftlichem Werte läßt sich denken.

Die Bedeutung der Bestimmung gewinnt ferner wesentlich bei der Untersuchung von flüssigen Brennstoffen und Ölen, bei denen relativ richtige Werte erreichbar sind, wenn die Unabhängigkeit des Zündpunktes von den anderen Eigenschaften, deren zahlenmäßige Bestimmungen üblich sind, nachgewiesen ist. Die Eigenschaften, die hierbei in Frage kommen, sollen im folgenden kurz verglichen werden.

Es sind das: Siedepunkt, Verdampfungswärme, Flammpunkt und Brennpunkt und die spezifische Wärme, die anderen bekannten Eigenschaften, wie Viscosität, Heizwert u. dgl. kommen hier nicht in Betracht.

Bei der Betrachtung der Siedepunkte müssen wieder die ausgesprochen festen und gasförmigen Stoffe bei einem zahlenmäßigen Vergleich ausscheiden. Die festen Stoffe erleiden meist Zersetzung, bevor der Siedepunkt erreicht ist, und die wirklichen Zündpunkte der Gase sind nicht zuverlässig genug bestimmt. Die niedrig siedenden Gase haben aber die höchsten Zündpunkte und die normal festen Körper im allgemeinen die niedrigsten. Zum zahlenmäßigen Vergleich verbleiben die Flüssigkeiten. Bei den untersuchten, meist nicht einheitlichen Körpern ist die Temperatur des Siedebeginnes angegeben:

Tabelle III.

Bezeichnung	Siedebeginn	Zündpunkt
Äther . . . . .	35°	400°
Benzin . . . . .	60	415
Benzol . . . . .	80	520
Gasöl . . . . .	170	350
Teeröl . . . . .	170	580
Schmieröl . . . . .	etwa 300	380
Paraffin . . . . .	etwa 350	310

Eine Regelmäßigkeit zwischen beiden ist aus der Tabelle nicht zu erkennen.

Die Verdampfungswärme müßte bei einer Abhängigkeit dieser Größe von der Höhe des Zündpunktes diese so beeinflussen, daß mit einer geringeren Verdampfungswärme ein niedrigerer Zündpunkt parallel geht. Nach der Tabelle kann man auf keinen ursächlichen Zusammenhang zwischen diesen Größen schließen.

Tabelle IV.

Bezeichnung	Verdampfungswärme kg/Cal.	Zündpunkt
Hexan bis Oktan (Benzin) . . . . .	70—78	415°
Äther . . . . .	138	400
Alkohol . . . . .	267	510
Aldehyd . . . . .	136	380
Benzol . . . . .	132	520
Xylol . . . . .	87	500

Die Verdampfungswärme ist indessen von Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung, indem sie durch Wärmeentzug kältere Temperaturzonen erzeugt, als das Thermoelement angibt. Diese Ungenauigkeit kann nach den Ergebnissen jedoch nicht groß sein und durch Vervollkommenung des Apparates noch wesentlich vermindert werden.

Die Flammpunkte stehen im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis zum Zündpunkt, wie schon oben angeführt wurde. Die brennbaren Gase lassen sich bei sehr niedrigen Temperaturen durch die Flamme entzünden (Ammoniak macht wegen seines metallischen Charakters eine Ausnahme), während die Zündpunkte sehr hoch liegen. Die festen dagegen zünden sehr leicht, während ihre Flammpunkte (bei diesen Stoffen meist nicht bestimmbar) jedenfalls hoch liegen. Einen zahlenmäßigen Vergleich gestatten wieder nur die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffe.

Tabelle V.

Bezeichnung	Flammpunkt	Zündpunkt
Benzin . . . . .	etwa -15°	415°
Petroleum . . . . .	etwa +30	380
Gasöl . . . . .	110	350
Schmieröl . . . . .	194	380
Xylol etwa . . . . .	30	500
Teeröl . . . . .	90	580

Man sieht aus der Tabelle, daß eine Regelmäßigkeit auch in dieser Beziehung nicht besteht.

Die Höhe des Brennpunktes wird besonders von denselben Faktoren beeinflusst, die für den Flammpunkt maßgebend sind.

Der Einfluß der spezifischen Wärme auf die Höhe der Zündpunkte ist jedenfalls vorhanden, und zwar in dem Sinne, daß mit abnehmendem Wert derselben eine Erniedrigung des Zündpunktes stattfindet. Sie müßte in

der Nähe der Zerfalltemperatur bestimmt werden; das ist aber bei den hier behandelten Stoffen nicht möglich.

Zusammenfassend sei kurz das Wesentliche aus diesen Ausführungen wiederholt.

Die Zündpunkte lassen sich an einer Reihe von brennbaren Stoffen, besonders an flüssigen, mit praktisch hinreichender Genauigkeit in einem einfachen Apparate bestimmen. Sie bilden eine sehr wertvolle Ergänzung der anderen zahlenmäßig feststellbaren Eigenschaften.

Im allgemeinen zünden in Luft die festen brennbaren Stoffe, die nicht hohen Temperaturen ausgesetzt waren, wie etwa Koks und die Carbide, bei den niedrigsten Temperaturen, die normal flüssigen schwerer und die gasförmigen erst in sehr hohen Temperaturgebieten.

Für die Höhe der Zündpunkte organischer brennbarer Stoffe wurde eine Abhängigkeit von der chemischen Konstitution aufgestellt und besonders gruppenweise von der Größe der Moleküle.

Die Selbstzündung brennbarer Stoffe in Luft beruht auf der Zersetzungswärme und der Aktivität der freien Valenzen im Moment der Spaltung bzw. Umwandlung.

Die Versuche lassen sich nach sehr verschiedenen Richtungen hin ausdehnen, und durch exakte Wiederholung und Fortsetzung könnte ein wertvolles Zahlenmaterial gesammelt werden. An der Auswertung werden Wissenschaft und Praxis ein großes Interesse haben. [A. 78.]

## Über die Einstellung der Beckmann-Thermometer.

Von Dr. DISCH, Charlottenburg.

(Eingeg. 5./3. 1913.)

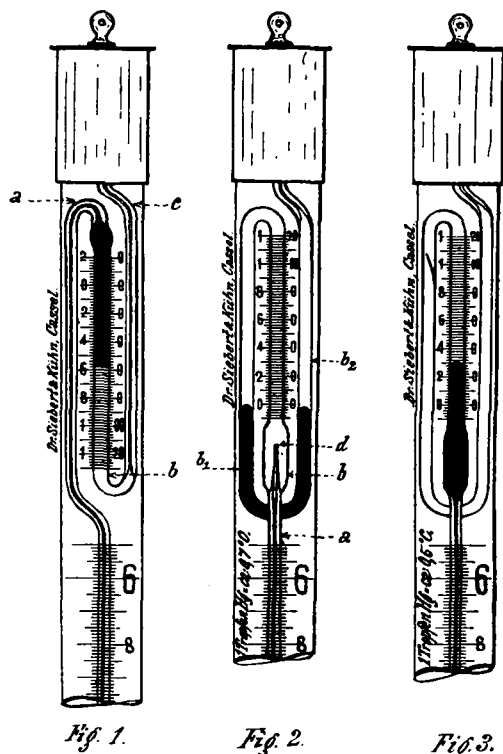
Um die Quecksilberfüllung beim Beckmann-Thermometer verändern zu können, ist dasselbe oben mit einem Reservebehälter verbunden, welcher zur Aufnahme des überflüssigen Quecksilbers dient.

Die bis dahin gebräuchliche Form dieser Vorrichtung ist in Fig. 1 dargestellt<sup>1)</sup>. Die Hauptcapillare *a* ist oben nach rechts umgebogen und geht in den Reservebehälter *b* über, welcher beiderseits entweder halbkugelförmig oder mehr konisch an die Capillare angeblasen ist. Unten schließt derselbe an die Endcapillare *c* an. Unter dem Behälter ist meistens die Hilfsteilung auf der Milchglasskala angebracht, welche von Kühn zuerst eingeführt wurde und erlaubt, die im Reservoir abgetrennte Quecksilbermenge zu messen. Damit der Behälter diese verschiedenen Mengen Quecksilber fassen kann, muß er ziemlich weit sein, dementsprechend kann die Hilfsteilung gewöhnlich nur von 2 zu 2° vorgenommen werden.

Wenn nun bei dieser Konstruktion die Quecksilberfüllung verändert werden soll, so verfährt man folgendermaßen. Behufs Entfernung von Quecksilber aus dem Hauptgefäß erwärmt man letzteres, bis sich das Quecksilber so weit ausdehnt, daß die Kuppe auf diejenige Zahl der Hilfsteilung zu liegen kommt, welche der Temperatur entspricht, bei der man messen will. Hierauf klopft man das Thermometer in der einen Hand aufrecht haltend, gegen den Zeigefinger der anderen und bringt auf diese Weise das am oberen Ende des Behälters hängende überschüssige Quecksilber zum Abfallen. Die Hilfsteilung ist vom Fabrikanten so festgelegt, daß nach diesem Verfahren die Mitte der Hauptskala ungefähr der gewünschten Temperatur entspricht. Soll hingegen Quecksilber zurückgeholt werden, so muß vorerst alles Quecksilber vereinigt werden, indem das Gefäß bei umgekehrter Stellung des Thermometers erwärmt wird; hierauf kühlt man langsam ab, bis sich die Kuppe des Quecksilbers im Reservebehälter auf denjenigen Teilstrich der Hilfstkala zurückzieht, welcher der gewünschten Temperatur entspricht. Nachdem auf die vorhin beschriebene Weise das überschüssige Quecksilber entfernt ist, entspricht die Mitte der Hauptskala ungefähr der betreffenden Temperatur.

Dieses Verfahren, bei dem man einzig und allein auf die Hilfsteilung angewiesen ist, gelingt nicht immer leicht. Ist nämlich das Instrument zu luftleer, so fällt das Quecksilber schwer ab, und es muß dann zuweilen so stark geklopft

werden, daß ein Zerspringen der oberen Glasteile eintritt; enthält das Thermometer hingegen zuviel Luft, so fällt das Quecksilber zu leicht ab, und zwar manchmal schon, bevor die Kuppe im Behälter die gewünschte Lage erreicht hat; es tritt die bei den Fachleuten unter dem Namen des „Abrupfens“ bekannte Erscheinung ein. Von den beschriebenen Mängeln frei ist die von A. Kühn in Cassel eingeführte Konstruktion, welche durch Fig. 2 und 3 veranschaulicht wird. Die Hauptcapillare *a* läuft in eine feine Spitze *d*, die sog. Abtropfvorrichtung aus, welche in den eigentlichen Behälter *b* hineinragt. Unter letzterem ist meistens auch noch die Hilfsteilung auf der Milchglasskala angebracht. An den Hauptbehälter *b* schließt sich links ein Hilfsbehälter *b*<sub>1</sub> an; letzterer endigt rechts in einem zweiten Hilfsbehälter *b*<sub>2</sub>.



Das Wichtigste bei der ganzen Vorrichtung ist, daß diese Spitze die richtige Form und für die gewünschte Tropfengröße die passende Öffnung erhält.

Diese Neuerung bietet nun große Vorteile gegen die bis jetzt übliche Konstruktion. Während bei letzterer auf dem Transport der Reservebehälter sich meistens mit Quecksilber füllte, welches sich manchmal schwer entfernen ließ, so ist dieser Vorgang bei der feinen Spitze nicht so leicht möglich und, sollte er auch hier eintreten, nämlich im Falle stärkerer Lufthaltigkeit des Thermometers, so ist die Entleerung immerhin leicht zu bewerkstelligen. Der Umstand, daß durch die Spitze immer Tropfen von gleicher Größe austreten, macht die Hilfsteilung überflüssig. Trotzdem kann dieselbe auch hier von Nutzen sein, und zwar bietet sie mehr Übersichtlichkeit, da die Bezifferung von unten nach oben zunimmt, während sonst das Umgekehrte der Fall ist. Kleine Quecksilbermengen, welche aus der Spitze getreten sind, läßt man liegen, überdecken jedoch dieselben die Spitze (siehe Fig. 3), so müssen sie durch leichtes Schleudern und Drehen des Thermometers in die beiden Hilfsbehälter *b*<sub>1</sub> und *b*<sub>2</sub> befördert werden, eine Prozedur, welche keinerlei Schwierigkeit macht. Die beim Erwärmen abfallenden Quecksilberkügelchen können leicht gezählt und aus ihrer Größe die entfernte Quecksilbermenge berechnet werden, ein Vorteil, welcher nicht hoch genug einzuschätzen ist.

Soll nun bei einem solchen Kühn'schen Thermometer Quecksilber aus dem Hauptgefäß entfernt werden, so wird letzteres erwärmt, bis so viel Quecksilber herausgepreßt ist, daß die Kuppe desselben mit dem Index der betreffenden Temperatur zusammenfällt. Das außerhalb der Spitze liegende Quecksilber wird durch Drehen und Neigen des Ther-

<sup>1)</sup> Vgl. Z. f. physikal. Chem. 1905, 330—343.