

Die Fehlerverteilung bei 45 Einzelanalysen ergibt die folgende Tabelle:

Einen Fehler zwischen $\pm 8\%$ und $\pm \infty$ ergeben 0 Analysen	
" "	$\pm 7\%$
" "	$\pm 6\%$
" "	$\pm 5\%$
" "	$\pm 4\%$
" "	$\pm 3\%$
" "	$\pm 2\%$
" "	$\pm 1\%$
" "	0%
" "	$\pm 8\%$
" "	$\pm 7\%$
" "	$\pm 6\%$
" "	$\pm 5\%$
" "	$\pm 4\%$
" "	$\pm 3\%$
" "	$\pm 2\%$
" "	$\pm 1\%$
" "	0%

In Tabelle 2 sind jeweils 2 Aufnahmen hintereinander mit etwa 60 s Belichtungszeit gemacht, wobei die erste nach 140 s Vorfunkzeit, die zweite nach 210 s begonnen wurde. Dann wurden Lösung und Kohle gewechselt. Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß hierdurch die Reproduzierbarkeit nicht leidet (Höchstfehler bei 4 Aufnahmen  $\pm 2,4\%$ , mittlerer Fehler  $-0,4\%$  für 1,02% Cr in Fe).

Tabelle 3 bringt ein Beispiel mit höheren Prozentsätzen Al in Fe nach demselben Verfahren. Wie auch sonst bei der Emissionsspektralanalyse erlauben die höheren Prozentsätze nicht mehr die gleiche Genauigkeit wie eine chemische Analyse.

Tabelle 4 zeigt ferner, daß das Ausschlagsverhältnis stark von der Menge der aufgebrachten Lösung abhängig

Tabelle 4.

Aufnahme Nr.	Belichtungszeit s	Lösung % Cr in Fe	Flüssigkeitsmenge cm <sup>3</sup>	$\frac{\text{a Cr} 2677 \text{ Å}}{\text{a Fe} 2667 \text{ Å}}$
1	60	0,7	0,009	2,340
2	60	0,7	2 $\times$ 0,009	1,816
3	60	0,812	0,009	2,040
4	60	0,812	2 $\times$ 0,009	1,596
5	60	0,925	0,009	1,830
6	60	0,925	2 $\times$ 0,009	1,398
7	60	1,15	0,009	1,418
8	60	1,15	2 $\times$ 0,009	1,037

ist, jedoch tritt, wie man beim Auftragen der Werte feststellen kann, keine Veränderung der Neigung der Kurve und damit der Empfindlichkeit ein.

Beim Abfunken von metallischen Aluminiumelektroden treten bekanntlich neben den Al I-Linien auch solche von Al II und Al III stark auf. Auf der Kohle erscheinen fast nur Al I-Linien. Ähnlich verhält es sich bei anderen Elementen. Aus diesem Grunde, dessen Ursache an anderer Stelle noch näher behandelt werden wird, ist bei der neuen Methode das Heraussuchen von invarianten Linienpaaren nach unseren Erfahrungen i. allg. nicht notwendig. Dies bedeutet zusammen mit der leichten Herstellbarkeit von Standardlösungen bei der Neuausarbeitung von Analysen einen nicht zu unterschätzenden Vorteil.

Zusammenfassend kann man sagen, die neue Methode erreicht und übertrifft in ihrer Genauigkeit die bekannten quantitativen Verfahren. Sie benötigt nur Bruchteile eines Kubikzentimeters an Lösung. Die Herstellung von Standardlösungen ist weder schwierig noch zeitraubend. Die Auswahl der verwendeten Spektrallinien kann ohne besondere Vorarbeiten vorgenommen werden. Beschränkt ist die Methode durch die Bedingung, daß die Elemente, deren Spektrallinien man vergleichen will, auch gleichzeitig in der Lösung vorhanden sein müssen. Ob hierzu auch kolloidale Lösungen brauchbar sind (Si in Fe) sollen weitere Versuche klarstellen.

Zum Schlusse möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft Berlin und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München für die Bereitstellung von Mitteln und Herrn Dr.-Ing. A. Schöntag für mehrfache Hilfe bestens danken.

[A. 67.]

## Einige verbrennungskinetische Vorlesungsversuche.

Von Prof. Dr. K. CLUSIUS u. Dr. H. GUTSCHMIDT.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 22. Juni 1936.)

Die reaktionskinetischen Forschungen des letzten Jahrzehnts haben gezeigt, daß die Oxydation organischer Moleküle nach einem Kettenmechanismus erfolgt. Dieses Ergebnis hat größte Beachtung nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch bei der Praxis gefunden, da die Verbrennungsvorgänge in unseren Motoren damit als Kettenreaktionen erkannt worden sind. Es gibt wohl keine Vorlesung über Reaktionskinetik und es wird kaum ein Vortrag über Verbrennungerscheinungen gehalten, bei denen nicht auf die allgemeine Bedeutung dieser rein wissenschaftlichen Erkenntnisse hingewiesen wird<sup>1)</sup>.

Die hauptsächlichen charakteristischen Merkmale dieser organischen Kettenreaktionen sind folgende:

1. die Oxydation der Substanz wird in auffälliger Weise durch Sauerstoff gehemmt, durch einen Überschuß des Kohlenwasserstoffs dagegen gefördert;

2. die Oxydation wird durch bestimmte Stoffe, die Antiklopfmittel oder „chemischen Bremsen“ (z. B. Kisenpentacarbonyl, Selentetraäthyl), gehemmt, da die Reaktionsketten durch die Oxydationsprodukte dieser Mittel abgebrochen werden;

3. die Oxydation wird durch andere Stoffe, die Katalysatoren oder besser gesagt „Promotoren“, erleichtert, da durch sie neue Ketten gestartet werden.

### Versuchsanordnung.

Zur einfachen Demonstration dieser Verhältnisse ist vorzüglich eine Anordnung zur Flammpunktsbestimmung verwendbar, die in der vorliegenden Form zuerst von

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Vorträge auf der diesjährigen BunsenTAGUNG. Hauptthema: „Verbrennungsvorgänge und Explosionen in der Gasphase“. Bericht in dieser Ztschr. 49, 37 u. ff. [1936].

Egerton<sup>2)</sup> zur Bestimmung der relativen Wirksamkeit verschiedener Klopfmittel benutzt wurde. (Abb. 1). Ein zylindrischer Topf A aus 3 mm starkem Eisenblech von 9 cm Dmr. und 16 cm Höhe ( $\sim 1$  l Inhalt) ist auf der Außenseite mit Asbestpapier isoliert und mit Widerstandsband bewickelt. Boden und Deckel sind angeschweißt; letzterer trägt ein zentrales Loch von 2 cm Dmr. In der Nähe des Bodens ist seitlich ein 8 bis 10 mm weites, dünnwandiges Stahlrohr R eingesetzt, das von N ab der schlechteren Wärmeleitung halber in ein Neusilberrohr übergeht. Das Ganze ist in einen größeren Blechkasten B durch Kieselgur oder Magnesia thermisch isoliert eingebaut. In dem Ofen steckt in einer Schutzhülse aus Quarz ein Thermoelement Th, das mit einem in Temperaturen geeichten Meßinstrument verbunden wird, das die Zuhörer unmittelbar ablesen können.

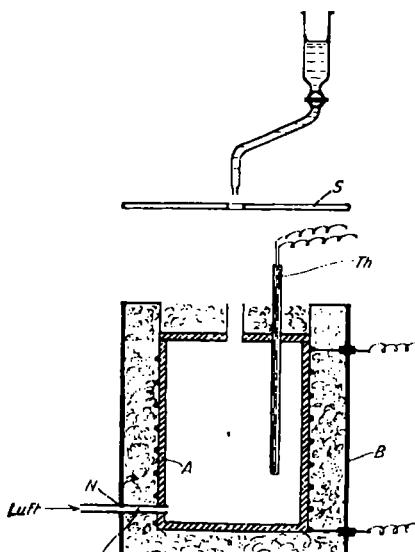


Abb. 1. Ofen zur Bestimmung der Entflammungstemperatur nach Egerton.

<sup>2)</sup> Egerton und Gates, J. Inst. Petr. Techn. 13, 244 [1927]; s. a. Egerton, Weekly Evening Meeting of May 25th 1928 of the Royal Institution of Great Britain.

Über dem Ofen wird in etwa 20 cm Entfernung eine kleine Bürette befestigt, aus deren capillaren Ansatzrohr die Versuchssubstanz in den Ofen tropfen kann. Ein Schirm S aus Asbest und Kupferblech hält dabei die Strahlung und die aufsteigende heiße Luft des Ofens von der Bürette möglichst fern.

#### Durchführung der Versuche.

Zu 1. Der Ofen wird angeheizt, während mit Hilfe eines Kapsel- oder Wassertrommelgebläses ein langsamer

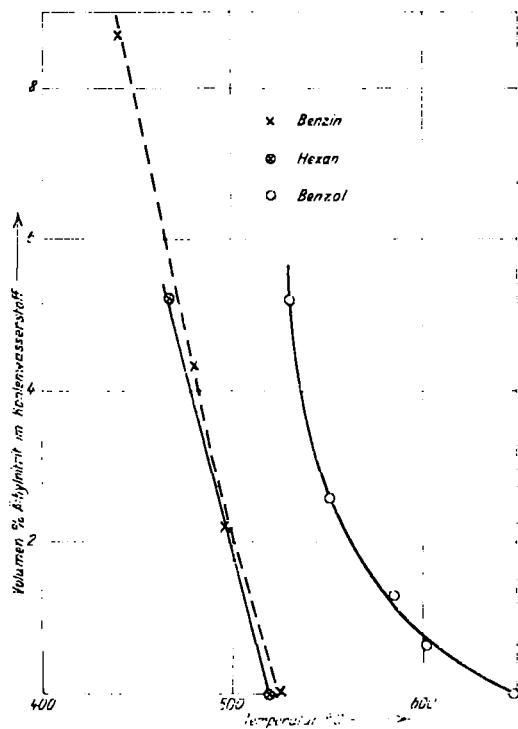


Abb. 2. Herabsetzung der Entflammungstemperatur von Benzin, Hexan und Benzol durch Äthynitrit.

Luftstrom durch das Rohr R einströmt. Eine Luftmenge von etwa 2 l/min ist für die meisten Versuche gerade richtig. Ein Strömungsmanometer oder eine Gasuhr kontrollieren

zweckmäßig die Konstanz der Luftzuflöhr. Der Ausfall der Versuche wird übrigens durch eine Variation der Luftmenge nur wenig beeinflußt; man muß die oben angegebene Menge schon verdoppeln, ehe eine deutlich meßbare Wirkung in dem Sinne eintritt, daß die Flammpunkts-temperatur heraufgesetzt wird.

Läßt man nun, während die Temperatur langsam steigt, ab und zu einen Tropfen eines flüssigen Kohlenwasserstoffs — Benzin vom Sdp. 60–80° ist gut geeignet — in den Ofen fallen, so geschieht zunächst nichts. Erst von einer auf wenige Grade festgelegten Temperatur der Entflammungstemperatur — an erfolgt eine schwache, deutlich hörbare Verpuffung. Gleichzeitig

zeigt das Thermoelement eine plötzliche Temperaturerhöhung von ~ 20° bis 30° wegen der frei werdenden Reaktionswärme an.

Läßt man jetzt die Temperatur langsam sinken, so kann wieder festgestellt werden, wann ein Tropfen gerade keine Entflammung hervorbringt. Die Ergebnisse einiger

solcher Versuche, die mehrere Tage auseinanderliegen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle.		Bemerkung:
Flammpunkts-temperatur °C	steigend      fallend	
526,6	525,6	Stets schwache Verpuffung
526	526	in unmittelbarer Nähe
530	529	des Flammpunktes meist
524	523	erst 3–4 s, nachdem
		der Tropfen gefallen ist.

Unterhalb der so festgestellten Flammpunkts-temperatur tritt wieder Zündung ein, wenn man nicht einen, sondern 3–4 Tropfen Benzin auf einmal einfallen läßt, da ja durch einen Überschuss an Kohlenwasserstoff die Oxydation erleichtert wird.

Zu 2. Die Wirkung eines Antiklopfmittels zeigt man am einfachsten so, daß dem benutzten Benzin etwa 1 Volumenprozent Eisenpentacarbonyl zugesetzt wird. Es muß jetzt eine rund 80° höhere Ofentemperatur eingestellt werden, ehe Entflammung erfolgt. Der Kettenabbruch durch das Klopfmittel wird dann gerade durch die mit steigender Temperatur zunehmende Zahl der Ketten kompensiert.

Zu 3. Ein guter und handlicher Promotor ist Äthynitrit, das besonders deutlich bei Benzol wirkt. Etwa

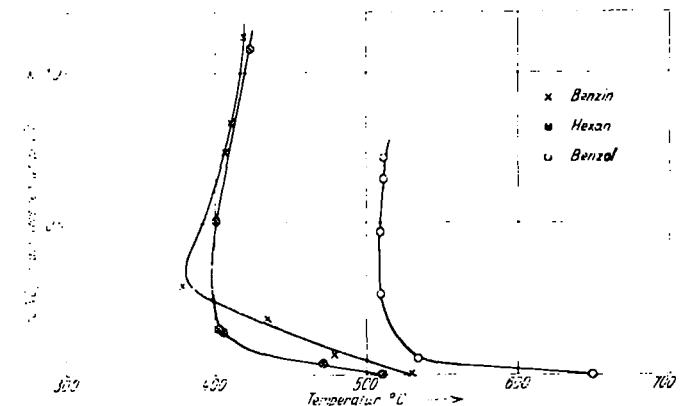


Abb. 4. Herabsetzung der Entflammungstemperatur von Benzin, Hexan und Benzol durch Zugabe von NO<sub>2</sub> zur Verbrennungsluft.

1 1/2 Volumenprozent setzten den Entflammungspunkt schon um 65° herab. Die Wirksamkeit des Äthynitrits ist in der Bildung von Stickstoffdioxyd zu suchen, das ja für viele Oxydationsreaktionen einen Beschleuniger darstellt. Die auffällig reichliche Bildung von Aldehyden, die NO<sub>2</sub> hervorruft, kann man in einfachster Weise unterhalb des Flammpunkts an der Schwärzung eines mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkten Filterpapiers erkennen, das man nach dem Einfüllen des Tropfens über die Ofenöffnung hält.

Die Anordnung gestattet ohne weiteres die Durchführung quantitativer Relativmessungen und eignet sich dann zur Ausführung einer einfachen Praktikumsaufgabe. So zeigt Abb. 2 die Herabsetzung des Flammpunktes in Abhängigkeit von der Äthynitritmenge und Abb. 3 denselben Effekt durch Aldehydzusätze bei einem Benzin. Abb. 4 endlich gibt die Flammpunktserniedrigung wieder, die durch Beimischung gemessener NO<sub>2</sub>-Mengen zur Verbrennungsluft erzielt werden konnte. Es waren dies die größten überhaupt beobachteten Effekte, da z. B. die Entzündungstemperatur des Benzols von 648° auf 533° bereits durch 0,051% NO<sub>2</sub> erniedrigt wurde!

Die voranstehenden geschilderten Versuche wurden vor Jahresfrist in der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Universitätsinstitutes in Würzburg ausgeführt. [A. 79.]

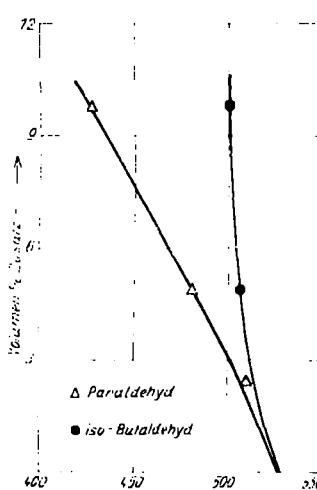


Abb. 3. Herabsetzung des Flammpunktes von Benzin durch Aldehyde.