

561. F. Haber und A. Weber: Ueber Leuchtgasverbrennung an gekühlten Flächen.

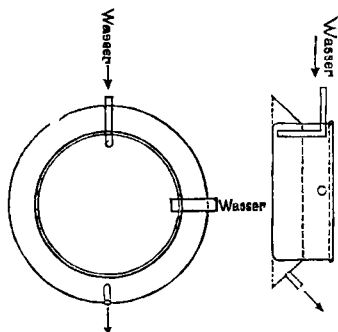
[III. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.]
(Eingegangen am 29. December.)

Die Verbrennung des Leuchtgases in frei brennenden Flammen, die nicht russen oder flackern, ist Gegenstand einer Anzahl von Untersuchungen gewesen, als deren Ergebniss zur Zeit feststeht, dass nur verschwindende Spuren (tausendstel Procente) brennbarer Gase mit den Rauchgasen entweichen. Es ist ebenso sichergestellt, dass die Leuchtgasflamme im Auer-Brenner — also in Berührung mit einer weissglühenden Fläche — keine brennbaren Bestandtheile in die Verbrennungsluft entlässt ¹⁾.

Bei der Verbrennung an gekühlten Flächen (Gaskochapparate des Haushalts, Wasserbäder u. a. in Laboratorien) entweichen nach Untersuchungen von Lewes erhebliche Mengen brennbarer Abgase. Näheres Zusehen lehrt indessen, dass diese Lewes'schen Versuche unrichtig angestellt sind. Bei seiner Versuchsanordnung war der Zutritt der Verbrennungsluft zur Flamme behindert. Das Auftreten brennbarer Rauchgasbestandtheile war wesentlich durch Sauerstoffmangel bedingt.

Wir haben deshalb die Frage neu aufgenommen und zunächst die Verbrennungsproducte studirt, welche ein grosser Bunsen-Brenner — 16 mm Brennerrohrweite — in der von Teclu ²⁾ beschriebenen Modification bei variablem Primärluftgehalt lieferte, wenn er mit seiner Mündung 18 mm unter dem Boden eines durch strömendes Wasser gekühlten Weissblechgefässes brannte. Um das Gefäss war dachartig ein Blechstreifen gelöthet, welcher ein beständig sich neu füllendes Rauchgasreservoir darstellte, aus dem durch einen seitlichen Ansatzstutzen die Gase abgesogen wurden.

Diese Anordnung — eine Modification von H. Bunte's Rauchgas-



¹⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. 1866, S. 417. Cramer, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1891, S. 1. Vivian B. Lewes, Journ. soc. chem. ind. 1891, 414. Geelmuyden, Archiv f. Hygiene 1895, 102. Gréhant, Compt. rend. 9. u. 25. Juli 1894, Journ. de l'éclairage au gaz 1894, 350. Renk, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, 321. Vergl. auch Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1894. 505. Bunte, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1895, pag. 449.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 45, 281.

trichter — lieferte concentrirtes Rauchgas ohne jede Beeinträchtigung des Luftzutritts zur Flamme.

Die Gase wurden aus diesem Reservoir abgesogen, durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, dann durch gewogene Kohlensäureabsorptionsgefässe geführt. Weiterhin passirten sie eine weissagglühende Capillare nach Drehschmidt und abermals eine Reihe von gewogenen Apparaten, in welchen ihnen neugebildete Mengen von Kohlensäure und Wasser entzogen wurden. Der Gasrest wurde in einem Sammelballon aufgespeichert und gemessen.

Die Resultate giebt Tabelle I (S. 3002).

Die Primärluftgehalte (3) wurden an Proben ermittelt, welche durch eine angelöthete Metallcapillare in halber Höhe des Brennerrohres abgesogen wurden. Der Kohlensäuregehalt (4) wurde vor dem Versuche in Momentanproben volumetrisch angenähert ermittelt. Unter Unvollständigkeitsgrad (12) ist die gewichtsprocentische Menge Kohlensäure hinter der Drehschmidt-Capillare bezogen auf die Menge der gesammten Kohlensäure = 100 verstanden. Unter der Annahme, dass sämmtliche hinter der Capillare auftretende Kohlensäure aus Kohlenoxyd durch Oxydation in der Capillare entstanden ist, sind die Zahlen der letzten Columne berechnet.

Aus der Tabelle geht hervor, dass der maassgebliche Factor der Primärluftgehalt ist. Die Menge der brennbaren Bestandtheile steigt mit fallendem Primärluftgehalt von Spuren bis zu mehreren Zehntel Procenten.

Dasselbe lehren die Versuche in Tabelle II (S. 3002) mit technischen Gaskochapparaten. Ein blinder Versuch zeigt die Fehlergrösse der Versuche, welche durch den Umstand veranlasst ist, dass von der Wandung der Drehschmidt-Capillare beim mehrstündigen Erhitzen auf helle Gelbgluth wägbare Mengen von Flammgasen hindurchgelassen werden.

Sehr instructiv sind die beiden Versuche mit dem Heerde von Boucher & Cie. Die Anordnung dieses Heerdes ist so unglücklich, dass bei Benutzung eines Gefässes von der Grösse des verwendeten die Secundärluft nicht genügend zur Flamme tritt. Das Ergebniss ist eine erhebliche Aenderung des Unvollständigkeitsgrades und des Atomverhältnisses C:H. Es lagen offenbar dieselben Verhältnisse vor, welche Lewes zu seinen irrthümlichen Ergebnissen führten.

Als der Versuch mit etwas höher gesetztem Kühlgefäss wiederholt wurde, verschwand die Abweichung, und die brennbaren Bestandtheile des Rauchgases erwiesen sich nach Quantität und Atomverhältniss übereinstimmend mit den Erwartungen, welche nach dem Primärluftgehalt des Brenners darüber gehegt werden durften.

Tabelle I. Versuche mit einem Bunsenbrenner mit regulierbarem Luftzutritt nach Teclu.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	(Gas-Con- sum pro Std.	(Gas-Druck (mm Wasser)	Primärinh- gehalt %	Kohlen- säure der Abgabe mit bestimmte %	Kohlensäure vor dem Ver- brennungs- apparat	CO ₂ hinter dem Ver- brennungs- apparat	Gramme Kohlenstoff	H ₂ O hinter dem Ver- brennungs- apparat	Gramme Wasserstoff H	Volum des Gases bei 10° u. 760° ccm	% CO ₂ in den Abgasen be- rechnet aus 5 und 10	Unvollstän- digsgrad der Verbren- nung	Atomverhält- nis C: H	% von Un- verbranntem CO ₂ (6) = CO
I	278	30	79.57 0/0	—	2.8411	0.0189	0.0013	0.0061	0.0007	21.595	6.3	0.66	—	0.4
II	275	29	66.50 »	5.8 0/0	2.7894	0.0966	0.0263	0.0091	0.0010	21.413	6.2	3.35	1:0.4601	2.3
III	277	29	21.77 »	6.7 »	3.2481	0.2573	0.0702	0.0042	0.0048	25.580	7.6	7.64	1:0.8206	7.3

Anmerkung: Sobald der Primärluftgehalt klein wird, bilden sich theerige Producte, welche theils an der Kühltische abgelagert, theils vom Gasstrom mitgeführt werden. Die im Gasstrom emulsierten Theerpartikeln werden beim Eintritt in die ungewogene Schlange, welche die Gase vor der Kohlensäureabsorption trocknet, zurückgehalten und färben dort die ersten Antheile der Schwefelsäure roth bis gelbbraun.

Tabelle II. Versuche mit verschiedenen Gaskochern.

Bezeichnungs- Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Gasconsu- m pro Std. Liter	Gasdruck in mm Wassersäule	Primärluft- gehalt	CO ₂ der Abgabe mit der Burette bestimmt	CO ₂ vor dem Verbrennungs- apparat	CO ₂ hinter dem Ver- brennungs- apparat	Gramme Kohlenstoff H ₂ O hinter dem Ver- brennungs- apparat	Gramme H ₂	Volum des Gas- restes bei 0° und 760 mm ccm	CO ₂ in den Abgasen be- rechnet aus 5 und 10	Unvollständig- keitsgrad der Verbrennung	Atomverhält- nis C : H	% von Unver- branntem CO ₂ (6) = CO	
Friedr. Siemens & Co. D.	152	30	76.12	7.4 %	2.8510	0.0256	0.0070	0.0032	0.0004	18 099	7.4	0.89	—	0.7
R.-P. No. 78156 . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Junker & Ruh. D. R.-G.- M. 25681 . . .	232	20	74.36	6.2 %	2.7810	0.0113	0.0031	0.0052	0.0006	19 770	6.7	0.40	—	0.3
Leclercq Fontenau & Cie. Paris . . .	—	19	58.28	—	2.8050	0.1766	0.0460	0.0224	0.0025	19 184	7.0	5.92	1:0.6228	4.7
Boucher & Cie. in Fumay derselbe . . .	225	—	51.63	—	2.9729	0.6316	0.1722	0.2100	0.0233	20 458	7.8	17.52	1:1.6254	15.7
Mit Luft ausgeführt blinder Versuch . . .	—	—	»	—	3.1656	0.2209	0.0602	0.0330	0.0037	20 819	7.7	6.52	1:0.7323	5.5
	—	—	—	—	0.0420	0.0043	—	0.0050	—	24 912	—	—	—	—

Verbrennungsapparat: Drehschmidt-Capillare.

Qualitative Versuche über die Rauchgasbestandtheile:

Kohlenoxyd liess sich leicht nachweisen, indem 15 L Rauchgas von 6 pCt. Kohlensäure bei 30 pCt. Primärluft durch verdünntes Blut geleitet und dies spectralanalytisch geprüft wurde. Elementarer Wasserstoff konnte nach Phillips¹⁾ durch schwache, aber deutliche Reaction erkannt werden. Acetylen wurde mit Silberlösung quantitativ bestimmt.

Acetylenbestimmungen in den Abgasen einer gekühlten Bunsen-Flamme.

Primärluft pCt.	Rauchgase pCt. CO ₂	Acetylen C ₂ H ₂ im Rauchgase
33.49	5.8	0.11
30.62	5.8	0.10
19.14	6.2	0.19
20.57	5.0	0.23

Von den Olefinen konnte mangels einer charakteristischen feinen Reaction nicht bestimmt ausgemacht werden, ob kleine Mengen zugegen seien. Grössere Beträge (über 0.17 pCt.) waren sicherlich nicht vorhanden. Schliesslich gelang es, durch fractionirte Verbrennung die Anwesenheit kleiner Mengen Methan wahrscheinlich zu machen. Dazu wurden die von Kohlensäure und Wasser befreiten Rauchgase durch eine in siedendem Schwefel hängende Glasschlange geführt, in welche ein Bündel Palladiumdraht eingezogen war, neu gebildete Kohlensäure und Wasser bestimmt, und darauf in einem schwer schmelzbaren Rohr dicht unter der Erweichungstemperatur des Glases über Platinasbest vollständige Verbrennung, gefolgt von erneuter Bestimmung der entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasser, vorgenommen. Es berechnete sich aus den Gewichten an Kohlensäure und Wasser hinter der Palladiumschlange ein Atomverhältniss

$$C : H = 1 : 0.32,$$

aus den Gewichten an Kohlensäure und Wasser hinter dem Platinasbest

$$C : H = 1 : 3.04.$$

Die Zusammensetzung der brennbaren Rauchgasantheile kommt sonach bei niedrigem Primärluftgehalt der folgenden jedenfalls sehr nahe:

CO	H	C ₂ H ₂	CH ₄	Primärluftgehalt
0.3 pCt.	0.04 pCt.	0.01 pCt.	0.015 pCt.	31 pCt. bis 32 pCt.

Von diesen vier Werthen ist der dritte durch Acetylen Silberbestimmungen gesichert; der erste und zweite sind berechnet aus den

¹⁾ Researches upon the Phenomena of Oxydation and chemical Properties of Gases. Dissertation. Transactions of the American Philosophical Society vol. 18, 26. Mai 1893.

Ergebnissen fractionirter Verbrennungen mittels Palladiumdraht im Schlangenrohr bei 448° und Palladiumasbest bei Rothgluth unter der doppelten Voraussetzung: 1. dass sämtliches Kohlenoxyd und aller Wasserstoff in dem mit Palladiumdraht gefüllten Schlangenrohre in Kohlensäure und Wasser übergeht und 2. dass nur Kohlenoxyd und Wasserstoff in diesem Rohre verbrennen, während die anderen brennbaren Gasbestandtheile erst über dem rothglühenden Palladiumasbest verbrennen. Schliesslich beruht der Werth für Methan noch auf der Annahme, dass nur Kohlenoxyd, Wasserstoff, Acetylen und Methan die brennbaren Bestandtheile des Rauchgases ausmachen. Die beiden ersten Annahmen kommen der Wahrheit jedenfalls sehr nahe. Dies geht einmal hervor aus den Versuchen über fractionirte Verbrennung von Gasen, welche in der nächsten Mittheilung zur Beschreibung gelangen werden, zweitens aus der Thatsache, dass die quantitativen Befunde: eine kräftige Kohlenoxyd-Reaction mit verdünntem Blut und eine schwache aber deutliche Wasserstoffreaction mit trockenem Palladiumchlorür gerade etwa diejenige procentuale Menge beider Gase im untersuchten Gasstrom zur Bedingung haben, welche aus den Verbrennungsergebnissen berechnet ist. Der Methanwerth ist weniger gut fundirt, da Methan nicht durch eine charakteristische chemische Reaction nachgewiesen werden konnte, sondern nur aus dem Atomverhältniss $1 : > 3$ hinter dem Platinasbest erschlossen ist. Ein erheblich grösserer Betrag ist ausgeschlossen, da, wie durch Sonderversuche mit Schärfe nachgewiesen werden konnte, in der Palladiumdrahtschlange keine Spur von Methan verbrennt.

Das Auftreten unverbrannter Gasbestandtheile, wenn Bunsenflammen gegen gekühlte Flächen schlagen, wie es hier qualitativ und quantitativ verfolgt ist, erklärt sich aus nachfolgenden Erwägungen.

Da die Secundärluft zur Flamme unbehindert gelangt, so ist genügend Luft vorhanden, um alle brennbaren Gastheilchen zu verzehren. Wenn dies nicht geschieht, so liegt die Erklärung dafür darin, dass einzelne brennbare Gastheilchen, wenn sie mit der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Luft in Berührung kommen, bereits zu kalt sind, um sich mit dem Sauerstoff zu oxydiren.

Diese Abkühlung unter die Oxydationstemperatur erleiden die Gastheilchen durch die Einwirkung der Kühlfläche. Je heisser und kleiner die Flamme ist, um so geringer ist der Einfluss der Kühlfläche. Die Zone, in der der Verbrennungsprocess erlischt, zwischen Flamme und Gefässboden, ist alsdann sehr schmal. Dazu kommt, dass die Bewegung der Gastheilchen gegen die Kühlfläche eine energische ist; sie werden deshalb an ihr abprallen und in wirbelnden Bewegungen in die Flamme zurückgeworfen werden, wo sie wieder hoch erhitzt werden. Das Ergebniss ist, dass sie am Flammenrande

fast sämmtlich noch so heiss sind, dass ihre Vereinigung mit dem dort reichlich vorhandenen Luftsauerstoff erfolgt.

Wird mit abnehmendem Primärluftgehalt die Flamme grösser, so wächst die reactionslose Zone sowohl nach Dicke als nach horizontaler Erstreckung. Die Gastheilchen gelangen schwerer in die Flamme zurück, einmal weil die gekühlte Zone dicker ist, andererseits weil die Bewegung der Gastheilchen gegen den Flammenrand hin aus einem Auf- und Abwirbeln in ein horizontales Fortgleiten übergeht. Die Anzahl der Theilchen, welche zu kalt am Flammenrand anlangen, um noch mit dem Luftsauerstoff zusammenzutreten, wächst; daher entweichen merkliche Mengen brennbarer Bestandtheile mit dem Rauchgas.

Auch unter diesen ungünstigen Verhältnissen finden sich nur verschwindende Antheile gänzlich unveränderter Leuchtgasbestandtheile — Methan —. Soviel Sauerstoff, als zur Ueberführung in Kohlenoxyd und Wasserstoff nöthig ist, finden die Leuchtgasbestandtheile also in allen Fällen, noch bevor sie unter die Verbrennungstemperatur erkalten. Mit der Thatsache der stufenweisen Verbrennung, die von Smithells, Ingle, Dent, Lean und Bone an verschiedenen Fällen erläutert ist, steht diese Thatsache ganz in Einklang¹⁾.

Die brennbaren Antheile des Rauchgases enthalten aber sehr viel Kohlenoxyd und wenig Wasserstoff, weil Wasserstoff noch bei viel niedrigerer Temperatur verbrennt als Kohlenoxyd, wie aus den Versuchen von Mallard und Le Chatelier²⁾ sicher hervorgeht.

Für die Praxis und die Hygiene ergeben sich schliesslich folgende Resultate:

Flammen, welche gegen kalte Flächen schlagen, liefern hygienisch bedenkliche Mengen Kohlenoxyd nur bei niederem Primärluftgehalt. Bei hohem Primärluftgehalt werden nur Spuren gebildet, die durchaus unerheblich sind. Die Heizwerthverluste infolge des Unverbranntbleibens brennbarer gasförmiger Antheile sind auch bei niederem Primärluftgehalt unerheblich. Selbst bei einem sehr hohen Unvollständigkeitsgrad der Verbrennung gleich 7, einem Kohlensäurebildungsvermögen des Leuchtgases pro 1 cbm gleich 600 Liter und einem Leuchtgasheizwerth pro 1 cbm gleich 5000 Wärmeeinheiten beträgt der Heizwerthverlust aus dieser Quelle unter 3 pCt. Der ungünstige ökonomische Effect solcher Verbrennungen ist bedingt durch die niedrigere Flammentemperatur und durch die Russ- und Theerbildung an der Kühlfläche, welche bei kleinem Primärluftgehalt eintritt und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 61, 873; 1894, 65, 603.

²⁾ Mallard und Le Chatelier, Bull. soc. chim. 39, S. 2 u. ff.; vergleiche auch Berthelot und Vieille, Compt. rend. 98, S. 648.

einmal einen Verlust an Verbrennungswärme, andererseits — was wichtiger ist — eine Erschwerung des Wärmedurchganges durch die Kühlfläche zur Folge hat¹⁾.

Karlsruhe, Chemisch-Technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

562. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

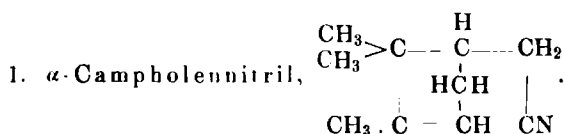
[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In mehreren früheren Abhandlungen²⁾ habe ich meine Ansichten über die Constitution des Camphers niedergelegt. Ich veröffentliche in dieser und den in folgenden Heften dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Mittheilungen die experimentellen Einzelheiten der von mir ausgeführten Campheruntersuchungen.

I. Verbindungen der α -Campholenreihe.

Diese Verbindungen sind seit längerer Zeit bekannt; α -Campholennitril und α -Campholensäure sind indessen erst im Verlaufe dieser Arbeit in reinem Zustande erhalten worden.



α -Campholennitril hat zuerst Naegeli durch Einwirkung von Acetylchlorid³⁾ auf Campheroxim erhalten. Später ist dieselbe Verbindung von Goldschmidt⁴⁾ untersucht worden.

Manche Derivate des Camphers zeigen die Erscheinung der Tautomerie und verhalten sich unter gewissen Bedingungen wie die damit isomeren Derivate des Campholenaldehyds. Zu diesen Campherabkömmlingen gehört auch das Campheroxim, welches bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien durchaus im Sinne des damit isomeren Oxims des α -Campholenaldehyds reagirt und unter Wasserabspaltung fast noch leichter als die Oxime anderer Aldehyde in das

¹⁾ Bezüglich der Frage nach dem praktischen Nutzeffect bei der Erhitzung eines Gefäßes durch eine dagegen schlagende Leuchtgasflamme verweise ich auf die ausführliche Darstellung dieser Materie in meiner Habilitationsschrift. Haber.

²⁾ Diese Berichte 28, 1079, 2166. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann, diese Berichte 28, 2151.

³⁾ Diese Berichte 16, 2981.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 485.