

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und
Verbrennung von Kohlenwasserstoffen**

Haber, Fritz

München, 1896

II. Fractionirte Verbrennung

[urn:nbn:de:bsz:31-270114](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270114)

Es wurde versucht, eine anologe Vorrichtung mit undurchlässigen Wänden zu schaffen, indem eine innen und aussen glasierte Porcellanröhre von 2 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke mit einem starken Platindraht durchzogen wurde, an welchen mit einem feinen Palladiumdraht Platinasbest angewunden war. Der Platinasbest russt aber in dem engen Querschnitt des Gasdurchgangs entsprechend der grossen Geschwindigkeit, welche das Gas dort besitzt, rasch ab, und die Verbrennung von Methan wird dann unvollständig. Deswegen gelangte für die Versuche über fractionirte Verbrennung ein weiteres Verbrennungsrohr aus Glas (6 mm lichte Weite) zur Benutzung, welches auf eine Länge von 30 cm mit Platinasbest gefüllt war und in einem kurzen Verbrennungssofen, in dünnes Asbestpapier eingeschlagen, bis zur beginnenden Erweichung erhitzt wurde. Dieses Rohr bewährte sich gut. Der Erweichungspunkt des verwendeten Glases lag, wie gelegentlich der vorausgehenden erscheinenden Abhandlung beschriebenen Versuche mit dem elektrischen Ofen ermittelt worden war, bei ca. 750°. Methan verbrennt über Platinasbest bei 404° bis 414° (vergl. Philipps Researches upon the Phenomena of Oxidation and chemical Properties of Gases, Dissertation. Transactions of the American Philosophical Society Vol. 18, 26. Mai 1893.) Die quantitative Entfernung aller brennbaren Bestandtheile war also vollständig gesichert.

Zur Prüfung der Fehlergrenzen der Bestimmungen wurden folgende blinden Versuche ausgeführt, bei denen Luft durch die Apparatur gesogen wurde, welche in der beschriebenen Weise für einmalige Gesamtverbrennung des Brennbaren aus 8 gewogenen Absorptionsapparaten und einer Verbrennungsvorrichtung zusammengesetzt war.

Durchgeleitetes Luftvolumen			
Temp.	Druck.	Volum	
18°	759,5	10,85 l	a
16°	758,0	23,10 l	b
19°	748,0	21,80 l	c

Hinter dem Verbrennungsrohr gefunden			
	Drehschmidt-Capillare		
	a	b	c
CO ₂	0,0023	0,0061	0,0032
H ₂	0,0004	0,0045	0,0066

II. Fractionirte Verbrennung.

Die fractionirte Verbrennung würde, wie Hempel ausgesprochen hat, ein vollkommenes Mittel zur Trennung von Gasgemischen abgeben, wenn es gelänge, die einzelnen brennbaren Gasbestandtheile successive herauszubrennen. Dieses Herausbrennen der einzelnen Bestandtheile müsste naturgemäss mit dem Wasserstoff beginnen, der vor Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen durch die niedere Temperatur ausgezeichnet ist, bei der er sich über Platin und Palladium mit Sauerstoff vereinigt. Neben Wasserstoff war in dem Rauchgase bei unvollständiger Verbrennung in erster Linie CO zu vermuten, da die Versuche von A. Smithells¹⁾, Ingle, L. Dent und B. Lean und W. A. Bone²⁾ CO und H als die typischen Erzeugnisse einer unvoll-

¹⁾ Journ. Chem. Society 1892, 61. 204; 1894, 65. 603.

²⁾ Ebenda 1892, 873. An dieser Stelle sind auch die älteren Arbeiten von Dalton und Kersten über denselben Gegenstand besprochen.

ständigen Verbrennung erwiesen haben. Es war deshalb zunächst zu untersuchen, ob sich Wasserstoff von Kohlenoxyd abfractioniren lasse. Eine Beobachtung von Philipps (l. c.) schien dagegen zu sprechen. Philipps sagt nämlich: »The addition of hydrogen to a mixture of air and carbon monoxide lowers the temperature of oxidation of the carbon monoxide by palladium asbestos. While the carbon monoxide alone in air was oxidized at temperatures above 300° in presence of hydrogen it may yield CO₂ below 100°.« Beobachtungen, welche E. v. Meyer¹⁾ anlässlich seiner ausgedehnten Untersuchungen über das vermeintliche Bunsen'sche Gesetz der sprungweisen Oxydationen angestellt hat, weisen auf einen besonderen Zusammenhang hin, welcher zwischen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von fein vertheiltem Platin besteht, ohne für die vorliegende Frage einen näheren Anhalt zu geben.

Auch die älteren Untersuchungen von Turner und Henry geben über diese Frage keine genügende Aufklärung.²⁾ Turner³⁾ untersuchte die Einwirkung fein vertheilten Platins, welches auf Pfeifenthon aufgebracht war, gegen im Eudiometer abgesperrte Gasgemische. Seine Ergebnisse, soweit sie hier von Belang sind, besagen, dass CO in einer mit seinem Partialdruck abnehmenden Stärke die Wirkung des Platinschwammes auf »Knallluft« vermindert und dass Steinkohlengas und Aethylen ähnliche Wirkungen zeigen. Henry⁴⁾ fand, »dass Kohlenoxydgas mit Knallluft gemengt durch den Platinschwamm mit dem Wasserstoffgas zugleich etwas oxydirt werde, dass es aber übrigens ihrer gegenseitigen Einwirkung sehr hinderlich sei, dass öl-bildendes Gas sich ebenso verhalte, aber in geringerem Grade und dass dagegen gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas fast keine Wirkung zeigte.«

Meine Versuche lehren, dass die Angaben von Phillips richtig, aber nicht erschöpfend sind. Kohlenoxyd und Wasserstoff lassen sich weder über Platin noch über Palladium, weder in concentrirtem noch in verdünntem Zustand auseinander fractioniren. Wasserstoff erniedrigt, wie Phillips richtig bemerkt, die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxyds, umgekehrt aber erhöht Kohlenoxyd die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs. Mit Kohlenoxyd gemengter Wasserstoff bleibt unverbrannt bei Temperaturen, bei welchen er unter sonst gleichen Verhältnissen sich über Platin oder Palladium oxydirt.

Beide Gase beginnen gemeinsam zu verbrennen bei einer Temperatur, welche mit abnehmendem Verhältniss $\frac{H}{CO}$ höher, mit zunehmendem niedriger wird. Bei kleinen Mengen CO im Wasserstoff tritt deshalb, wie Phillips zutreffend beobachtet, Kohlen-säurebildung schon unter 100° C. ein. Die gegenseitige Beeinflussung beider Gase ist bei gleichem Verhältniss $\frac{H}{CO}$ von verschiedener Stärke je nach dem Partialdruck der Gase. In CO- und H-reichen Gemischen genügt ein Verhältniss $\frac{H}{CO} = 40$, um die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs wesentlich zu erhöhen. In gasarmen muss

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 13, 1876, pg. 122 ff., vergl. auch Dixon, J. Chem. Soc. 1886, Bd. 49, pg. 94.

²⁾ Die Originalarbeiten, welche Berzelius in seinem Jahresberichte referirt, waren mir nicht erreichbar.

³⁾ Berzelius Jahresbericht, 5. Band, 1826, S. 167 ff.

⁴⁾ Berzelius Jahresbericht, 6. Band, 1827, S. 147 ff.

das Verhältniss kleiner sein. Indessen reichen 0,03% CO aus, um die Verbrennungstemperatur von 0,1 proc. Wasserstoff so wesentlich zu ändern, dass diese Aenderung als analytischer Nachweis für CO benutzt werden kann.

Die Verbrennung eines Gemisches von CO und H ist bei der Temperatur, bei welcher sie beginnt, nicht vollständig, es verbrennt nur ein Theil beider Gase. Steigert man die Temperatur, so verbrennen grössere Mengen beider Gase und zwar nimmt der Wasserstoff mit zunehmender Temperatur in stärkerem Procentsatz an der Verbrennung Theil als das Kohlenoxyd. Die letzten Antheile Wasserstoff aber verbrennen erst, wenn man so hoch erhitzt, dass auch Kohlenoxyd ganz oder nahezu vollständig verbrennt.

Für Gemische von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd ist deshalb ein successives Herausbrennen der einzelnen Bestandtheile unmöglich und man muss sich darauf beschränken, diejenigen Gase, welche bei der vollständigen Verbrennung von CO und H unverändert bleiben, abzusondern. Dieser Weg wurde zu einer Trennungsmethode für CO, H, CH₄ in sehr verdünntem Zustande ausgebildet. Die für diese Versuche benutzten Gase H, CO, CH₄ wurden in folgender Weise dargestellt:

H elektrolytisch oder aus Zink und Schwefelsäure und etwas Kupfervitriol. Im letzteren Falle wurde er mit Permanganat in concentrirter neutraler Lösung gewaschen. Für die Vorversuche diente käuflicher H (Theodor Elkan in Berlin).

CO. Aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure. Die alte Angabe, dass bei diesem Process starkes Aufschäumen eintritt, bezieht sich auf unzweckmässige Manipulation. Gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz löst sich in dem neunfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen ruhig auf und entwickelt dann ohne erhebliches Schäumen in ruhigem Strome CO. Das Gas wurde durch eine Emulsion von Eisenoxydulhydrat in Kalilauge gereinigt und über ihr aufbewahrt.

CH₄ aus Zinkstaub und Chloroform oder aus Jodmethyl und Zinkkupfer nach Gladstone und Tribe. Die Verkupferung geschieht für die letztere Darstellung zweckmässig mit Zusatz einer Spur Schwefelsäure zu 2 proc. Kupfersulfatlösung. Zur Reinigung wäscht man das Gas in beiden Fällen mit Olivenöl und darauf nachdrücklich mit Wasser¹⁾. Die Gase wurden in nahezu 100 proc. Reinheit in kleinen Behältern gesammelt und analysirt. Für die einzelnen Versuche wurden entsprechende Mengen in einen ausgewogenen Experimentirgasometer übergefüllt, mit Luft verdünnt, durchgemischt und nochmals analysirt.

Vom Experimentirgasometer gelangten die Gasgemische durch eine grosse Winkler'sche Absorptionsschlange mit Kalilauge entweder direct — oder nach Trocknung durch eine zweite Schlange mit H₂SO₄ und ein Rohr mit staubförmigem P₂O₅ — zum ersten Verbrennungsapparat. Dieser bestand in einem Glasrohr, dessen Form und Füllung wechselte und das bis 100° im Wasserbade bis 300° im Paraffinbade bis 500° im Natriumnitratbade erhitzt wurde. Für die speciellen Temperaturen von 179°, 234° und 448° dienten Anilin, Chinolin und Schwefel als Siedeflüssigkeiten. Für Anilin und Chinolin wurde ein Victor Meyer'sches Toluolbad ohne Luftkanal benutzt, welches mit Paraffin gefüllt war. Im Paraffin lag die Verbrennungsvorrichtung, in den Dampf des siedenden Schwefels wurde sie direct eingehängt. Die Bildung

¹⁾ Das aus Jodmethyl gewonnene Methan wird durch Olivenöl nicht leicht vollständig vom Ausgangsmaterial befreit. Es muss alsdann natürlich mit rauchender Schwefelsäure und Kalilauge behandelt werden.

von Wasser in den Verbrennungsapparaten wurde entweder qualitativ durch einen Feuchtigkeitsindicator oder quantitativ durch einen gewogenen Apparat mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd dargethan. Als Feuchtigkeitsindicator diente ein Gemenge aus gepulvertem gelbem Blutlaugensalz und gepulvertem Eisenammoniakalaun, die beide getrennt entwässert und darauf gemengt wurden. Dieser Indicator bläute sich, als 50 ccm bei 20° C. mit Wasserdampf gesättigter Luft = 0,00084 g H₂O darüber geleitet wurden. Wasserfreies Kupfersulfat zeigte unter gleichen Verhältnissen minder deutliche Bläuung. Bei der Untersuchung von Gasen mit geringem Wasserstoffgehalt wurde die Wasserbildung quantitativ durch Wägung des Absorptionsapparates ermittelt. Die Entstehung von CO₂ wurde quantitativ durch eine Gruppe von drei Apparaten, wie sie früher beschrieben wurden, qualitativ durch vorgelegtes Kalkwasser geführt. Die Kalkwassermenge muss stets sehr klein sein. Frisch gefälltes CaCO₃ löst sich nach Fresenius in 16 600 g H₂O entsprechend 60 mg pro Liter. Bei längerem Kochen von zweifach kohlensaurem Kalk bleiben nach anderen Angaben (Hofmann, Weltzien) 34 bis 36 mg CaCO₃ pro Liter gelöst. Legt man diese letzten Zahlen zu Grunde, so würde in 100 ccm Kalkwasser, die durch Verbrennung von 1,5 ccm CO gebildete CO₂ noch keine Trübung veranlassen. Der Eintritt der Verbrennung eines stark verdünnten Kohlenoxyds wird deshalb leicht übersehen, wenn mehr als 3 ccm Kalkwasser vorgelegt werden. Die Vollständigkeit der Verbrennung wurde controlirt, indem die wieder getrockneten Gase durch eine zweite hoch erhitzte Verbrennungsvorrichtung — Platinasbast — geführt und die neugebildeten Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd qualitativ oder quantitativ in derselben Weise beobachtet werden.

Vorversuche.

Verbrennungsvorrichtung siehe Fig. 2.

Platinasbest nach Winkler's Vorschrift 25 proc. bis 30 proc. dargestellt im Wasser- bzw. Paraffinbade in einem U-Rohr von ca. 3,5 mm lichter Weite.

Verwendetes Gas: CO chemisch rein, H käuflich.

I. 15,5% CO in Luft trocken oxydirte sich schwach bei 224° bis 227,5°, lebhaft bei 235° bis 236°, quantitativ bei 275 bis 280°. Eine lebhaft Tendency zu Erglühen wurde durch ganz langsamen Gasstrom 0,5 ccm pro Secunde unwirksam gemacht. Vor jedem Versuch wurde eine Pause von mehreren Minuten gemacht um die Temperatur des Bades und des Asbestes sich ausgleichen zu lassen.

Dasselbe Gas feucht oxydirte sich schwach von 220°, lebhaft von 230° aufwärts. II. 8,6% H in Luft verbrannte bei zwei längeren Versuchen bei den willkürlich gewählten Temperaturen von 82 bis 90° feucht, 64 bis 69° trocken bis auf Spuren, welche möglicherweise einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs im käuflichen Wasserstoff zuzuschreiben sind.

13,7% Wasserstoff wurde auf die Temperatur der beginnenden Wasserbildung geprüft und oxydirte sich bei einer Reihe von Versuchen stets zwischen 35° und 37° C. unter ruhigem Erglühen des Asbestes.

III. $\left. \begin{array}{l} 5,2\% \text{ CO} \\ 3,4\% \text{ H} \end{array} \right\}$ in Luft trocken gab bei 200° weder CO₂ noch Wasser, bei 207° setzte die Verbrennung mit Heftigkeit — kleine Explosion — unter gleichzeitiger Bildung beider Verbrennungsproducte ein.

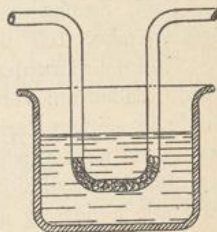


Fig. 12.

IV. $\frac{15,5\% \text{ H}}{7,0\% \text{ CO}}$ } trocken in Luft. Dieselbe Erscheinung wie bei III trat bei 165° nach zwei übereinstimmenden Beobachtungen ein.

V. $\frac{8,6\% \text{ H}}{0,6\% \text{ CO}}$ } trocken in Luft. Verbrennung beginnt unter Erglühen ohne Explosion bei 120° C.

VI. $\frac{8,6\% \text{ H}}{0,1\% \text{ CO}}$ } trocken in Luft wie V, bei 52° C. bis 53° C.
 } feucht » » » » » 67° C. bis 70° C.

Mit dieser Verdünnung des Kohlenoxyds war also die untere Grenze erreicht, von welcher aufwärts ein Gehalt an Kohlenoxyd die Verbrennungstemperatur 8,6 proc. Wasserstoffs merklich erhöhte.

Bemerkenswerth ist das Einsetzen der Verbrennung unter Explosion bei höheren Kohlenoxydgehalten. Phillips betont zutreffend, dass eine schwache Ueberhitzung des katalytischen Platinmetalls über den Verbrennungspunkt des Wasserstoffs noch nicht hinreicht, um einen explosiven Beginn der Oxydation zu veranlassen. Mit dem Eintritt der Verbrennung muss also eine plötzliche erhebliche Zustandsänderung in dem Verhältniss der vier Körper CO, H, O, Platin statthaben, anderenfalls könnte die Temperatur der beginnenden und die der explosiven Oxydation nicht zusammenfallen.

Hauptversuche.

Dieselbe Anordnung; chemisch reiner Wasserstoff und chemisch reines Kohlenoxyd.
 4,94% H in Luft.

Beginnende Verbrennung feucht bei 10 Versuchen 40° bis 59°, davon ergaben 6 45° bis 50°, trocken bei 67° bis 70°.

Nach Zumischung von 0,1% CO feucht stets zwischen 75° und 80°, trocken stets zwischen 100° und 120°.

Nummehr wurden die Versuchsbedingungen abgeändert. An Stelle des Platins wurde Palladium verwendet, einmal weil vermuthet wurde, dass es in geringerem Grade in seinem Vermögen H zu verdichten und zur Oxydation zu bringen, von CO beeinflusst werden würde, andererseits weil die Temperatur, bei welcher Phillips die beginnende Oxydation des Kohlenoxyds über Paladiumasbest beobachtet hatte, 290° bis 359°, höher lag als sie in diesen Versuchen für Platinasbest gefunden war. Ferner wurde von dem Asbest abgesehen, welcher als schlechter Wärmeleiter immer die Möglichkeit bietet, dass in seinem Innern Metalltheilchen durch die Verbrennungswärme des CO und H eine die Temperatur des Bades weit übersteigende Erhitzung erleiden und mangels Wärmeableitung in derselben verharren, auch ohne dass ein sichtbares Erglühen davon Kenntniss gibt. Die Temperatur des Bades ist dann ganz unerheblich und der Verbrennungsvorgang entspricht nicht ihr, sondern der uncontrolirbaren Erhitzung einzelner Partien der Asbestschicht. Die geeignete Niederschlagung von Palladiummoor auf Drähten von gut leitendem Metall (Silber, Kupfer) ist schwierig. Entweder sitzt das Palladiummoor lose auf und erglüht dann in einzelnen Stäubchen, die den Draht nicht innig genug berühren, um ihre Wärme leicht abzugeben oder einzelne Stäubchen fallen ab und verlieren dadurch jeden Zusammenhang mit der ableitenden Metallmasse. Fest haftende Ueberzüge von Palladium auf Silber und Kupfer besitzen durchaus nicht die Wirksamkeit des Palladiummoors, sondern nähern sich derjenigen des Palladiumdrahtes. Der Einfachheit wegen kam deshalb direct Palladiumdraht zur Verwendung. Anfangs wurde ein Draht benutzt der nach freundlicher Mittheilung des Fabrikanten W. C. Heraeus in Hanau ausser

Palladium 1,4% Platin, sowie 0,4% Eisen und andere Verunreinigungen enthielt, später ein Draht aus Reinpalladium; ein Unterschied zwischen beiden im Verhalten gegen CO und H war nicht wahrnehmbar. Schliesslich wurden statt concentrirter Gase verdünnte gewählt, deren Heizwerth pro Volumeneinheit ein sehr kleiner war.

Durch alle diese Vorkehrungen wurden indessen die beobachteten Beziehungen von CO, H, O und Palladium nicht geändert.

Der Palladiumdraht wurde zunächst in ein U-förmiges Röhrchen von gleicher Form eingezogen, wie es für den Platinasbest benutzt worden war. Dabei ergab sich, dass die Berührung von Gas und Draht eine zu kurz dauernde und unvollkommene war.

0,93% H in Luft trocken

Wasser hinter dem vorderen Verbrennungsrohr	0,0768 g
» » » hinteren »	0,1037 g

Temperatur des ersten Verbrennungsrohres — U-Rohr mit Draht — 300° C. Das zweite Verbrennungsrohr — Glasrohr mit Platinasbest — war auf beginnende Rothgluth erhitzt.

An Stelle der U-förmig gebogenen Röhrchen gelangten deshalb Schlangenrohre zur Verwendung, welche in der Weise hergestellt wurden, dass 55 cm Palladiumdraht dreifach auf 18 cm zusammen gelegt in ein Glasrohr von 3 mm lichter Weite eingeschoben und dieses Glasrohr mit dem einliegenden Draht zu einer Schlange von 3 1/2 Gewindegängen, welche dicht auf einander lagen, in der Flamme zusammen gebogen wurde. Dabei blieb die erste halbe Windung von dem Drahte frei, damit der Gasstrom auf die Badtemperatur vorgewärmt an den Palladiumdraht heranträte. Läuft der Draht beim Biegen durch Oxydation grün an, so wird er leicht durch einen Wasserstoffstrom reducirt, welcher hindurch geschickt wird, während die Schlange noch heiss ist. In einer solchen Schlange verbrannte 1,1% Wasserstoff in Luft trocken bei 350° vollständig. Eine dem zuletzt beschriebenen Versuch analoge Bestimmung ergab: Dauer 5 1/2 Stunden.

Wasser hinter dem vorderen Verbrennungsrohr	0,0647 g
» » » hinteren »	0,0045 g

Das Wassergewicht hinter dem zweiten Verbrennungsrohr schreibt sich wesentlich von der Verwendung der Drehschmidtcapillare an dieser Stelle her.

Weitere gleichartige Bestimmungen ergaben:

1. 0,8% H in Luft, trocken. Temperatur 165° bis 175° C.

Wasser hinter I	0,0580	} Dauer 5 Stunden
» » II (Drehschmidt-capillare)	0,0078	

2. ca. 0,1% H in Luft, trocken. Temperatur 177 bis 178° C.

Wasser hinter I	0,0197 g	} Dauer 9 Stunden.
» » II	0,0045 g (Verbrennung über Platinasbest)	

Das durchgeleitete Gasquantum betrug beim letzten Versuch bez. auf 0° in 760 mm 23,6 l. Aus den gefundenen H₂O-gewichten berechnen sich 30 ccm H = 0,12% H.

Die Verbrennung war in den beiden letzten Versuchen ersichtlich keine ganz vollständige. Mit einer neuen Schlange unter Verwendung eines Platinasbestrohres an zweiter Stelle gelang es ihre Vollständigkeit zu erreichen und darzuthun.

3. ca. 0,1% H in Luft

Wasser hinter I	0,0188 g
» » II	0,0003 g

Kohlenoxyd 0,97% in Luft trocken rief bei mehrstündigem Durchleiten durch diese Schlangen bei 170° bis 175° in 3 ccm dahinter geschalteten Kalkwassers keine Spur von Trübung hervor.

Wasserstoff verbrannte also in der einen Schlange vollständig, in der anderen zum grössten Theile, bei derselben Temperatur, bei der Kohlenoxyd unverändert blieb¹⁾.

4. $\left. \begin{array}{l} 0,88\% \text{ H} \\ 0,97\% \text{ CO} \end{array} \right\}$ trocken in Luft wurden langsam über die erste Schlange geführt, passirten darauf Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure und wurden in einem zweiten Verbrennungsröhrchen mit Platinasbestfüllung auf Rothgluth erhitzt. Gefunden wurden hinter dem zweiten Verbrennungsröhr

CO_2 0,2413 g = 123 ccm CO

H_2O 0,0813 g = 101 ccm H

Das Verhältniss der Gase war also durch das Ueberleiten über den erhitzten Draht fast gar nicht geändert worden. Eine Wiederholung des Versuches mit demselben Gasgemisch unter Wägung sämtlicher Apparate hinter der Schlange und hinter dem Platinasbestrohr ergab

5. hinter I $\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ 0,0085} \\ \text{H}_2\text{O 0,0058} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Temp. 177}^\circ \\ \text{Dauer 6 Stunden.} \end{array}$
hinter II $\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ 0,3684} \\ \text{H}_2\text{O 0,1334} \end{array} \right\}$

Die Steigerung der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs durch die Gegenwart von CO tritt mit aller Schärfe hervor.

Dieselbe Erscheinung, wenngleich in minder energischer Weise, zeigte sich als die zweite Schlange unmittelbar nach dem Versuch, welcher die vollständige Verbrennung 0,1% Wasserstoffs gelehrt hatte, mit demselben Gas, welchem 0,03% CO zugefügt waren, in derselben Schlange unter vollständig gleichen Versuchsbedingungen durchströmt wurde.

6. Es fanden sich (Temp. 177°):

hinter I $\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ 0,0113} \\ \text{H}_2\text{O 0,0141} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ Summa} = 0,0175 \text{ g} = 9 \text{ ccm CO} \\ \text{H}_2\text{O } \text{ » } = 0,0194 \text{ g} = 24,2 \text{ » H.} \end{array}$
hinter II $\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{ 0,0063} \\ \text{H}_2\text{O 0,0053} \end{array} \right\}$

Der Punkt der beginnenden Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenoxyds ist hier entsprechend dem geringen Kohlenoxydgehalt nur so wenig über dem Punkte der beginnenden Wasserstoffverbrennung, dass bei 177°, wo die Wasserstoffverbrennung vollständig ist, auch die Hauptmenge des Gemisches bereits oxydirt ist. Die Menge an Wasserstoff, welche unverbrannt bleibt, ist aber noch eine recht ansehnliche, und lässt die hemmende Wirkung des Kohlenoxyds deutlich erkennen.

Für die Verwendung dieser Beobachtungen zum analytischen Nachweis des Kohlenoxyds im Gasmotorenabgas musste noch dargethan werden, dass andere Rauchgasbestandtheile dieser Beeinflussung nicht fähig waren. Dieses Rauchgas enthält verschwindende Spuren Acetylen und erheblich Methan neben Wasserstoff, wie später bewiesen wird. Von anderen Gasen ist die Anwesenheit kleiner Mengen Aethylen

¹⁾ Da die Vollständigkeit der Verbrennung davon abhängt, dass der Gasstrom eine genügende Berührung mit dem Drahte erfährt, können kleine Verschiedenheiten der Schlangen leicht die im Texte gedachten Unterschiede in der Vollständigkeit der Verbrennung bei gleicher Gasgeschwindigkeit bewirken.

zwar unwahrscheinlich, aber nicht mit Strenge auszuschliessen. Dass Methan die Wasserstoffverbrennung nicht beeinflusst, steht fest, bei Aethylen wurde es durch folgenden Versuch erwiesen, bei dem zur Begünstigung einer Einwirkung dessen relative Menge gross gewählt wurde.

Aethylen 0,2 %
H 0,1 %.

7. Gefunden hinter der Schlange CO_2 0,0073 } I
 H_2O 0,0194 }
 hinter dem Platinasbest CO_2 0,1464 } II.
 H_2O 0,0618 }

Die Gewichte hinter II stehen fast genau in dem stöchiometrisch für Aethylen berechneten Verhältniss.

Für 0,1464 g CO_2 berechnete sich 0,0599 g H_2O
 gefunden 0,0618 »

Differenz + 0,0019 g,

diese Differenz liegt noch innerhalb der Versuchsfehler.

Ein kleiner Theil des Aethylens verbrennt bereits in der Schlange, da Aethylen sehr leicht oxydirbar ist. Phillips fand bei 24 Versuchen, dass Aethylen über Platin-
draht zwischen 200° und 300° zu verbrennen begann.

Berechnet man sämmtliche CO_2 auf Aethylen, so ergeben sich = 39,05 ccm. Zieht man von dem H_2O hinter I jetzt jene 0,0030 g ab, welche mit den dort gefundenen 0,0073 CO_2 aus Aethylen entstanden sind, so bleiben 0,0164 g H_2O = 20,34 ccm H. Das gravimetrische Ergebnis stimmt also mit dem volumetrischen 1 : 2 durchaus überein.

Ein weiterer Versuch ergab, dass eine Trennung in der Weise, dass sämmtlicher Wasserstoff mit einem Theil des Kohlenoxyds aus dem Gasstrom heraus geschafft wurde, nicht anginge.

8. CO 0,8 — 0,9 } nach Analyse.
 H 1,0 — 1,1 }

Temperatur 348° bis 367°.

Gewogen CO_2 hinter I 0,1632
 H_2O » I 0,1029
 CO_2 » II 0,0261
 H_2O » II 0,0079

Reducirtes Gasvolumen: 12,39 l.

0,8 % CO } berechnet aus dem Gasvolumen und den Gewichten.
1,1 % H }

Dauer 6 Stunden.

Der Wasserstoff war procentisch etwas stärker oxydirt worden als das Kohlenoxyd, aber nicht entfernt vollständig herausgebrannt.

So blieb nur übrig, CO und H gemeinsam von Methan zu trennen. Es ergab sich, dass mehrere Liter 3 procentiges CH_4 die im Dampf des siedenden Schwefels erhitzte Schlange in langsamen Strome passirten, ohne eine Spur Trübung im dahinter geschalteten Kalkwasser hervorzurufen. Demgegenüber lieferten Gemenge von CO und H folgende Zahlen:

9a. Gas ca. $\left. \begin{array}{l} 1,0\% \text{ H} \\ 2,0\% \text{ CO} \end{array} \right\}$ durch Abmessen und Ueberdrücken in den Experimentirgasometer.

CO ₂ hinter I	0,3382	} Summa CO ₂ 0,3420 » H ₂ O 0,0672
H ₂ O » I	0,0665	
CO ₂ » I	0,0038	
H ₂ O » I	0,0007	

Gasvolumen reducirt 9,825 l.

$\left. \begin{array}{l} 1,77\% \text{ CO} \\ 0,84\% \text{ H} \end{array} \right\}$ berechnet aus Gasvolumen und Gewichten.

9b. Gas ca. $\left. \begin{array}{l} 1,0\% \text{ H} \\ 2,0\% \text{ CO} \end{array} \right\}$

Gefunden hinter I	CO ₂ 0,3934	} CO ₂ Summa 0,4012.
	H ₂ O 0,0917	
II	CO ₂ 0,0078	
	H ₂ O —	

Gasvolumen reducirt 11,6145 l.

$\left. \begin{array}{l} \text{fgl. } \% \text{ CO} \quad 1,8 \\ \% \text{ H (aus I)} \quad 1,0 \end{array} \right\}$ aus Volumen und Gewicht an CO₂.

9c. Verwendetes Gas ca. $\left. \begin{array}{l} 1,0\% \text{ H} \\ 2,0\% \text{ CO} \end{array} \right\}$

Gefunden hinter I	CO ₂ 0,2311	} CO ₂ = 0,2332
I	H ₂ O 0,0515	
II	CO ₂ 0,0021	
II	H ₂ O —	

Gasvolumen reducirt 7,499 l.

$\left. \begin{array}{l} 1,6\% \text{ CO}_2 \\ 0,7\% \text{ H (aus I)} \end{array} \right\}$ aus Volumen und Gewicht.

9d. Verwendet Gas ca. $\left. \begin{array}{l} 0,25 \text{ H} \\ 0,25 \text{ CO} \end{array} \right\}$

Gefunden CO ₂ hinter I	0,0692	} CO ₂ = 0,0700 H ₂ O = 0,0334
H ₂ O » I	0,0323	
CO ₂ » II	0,0008	
H ₂ O » II	0,0011	

gefunden CO 0,3 %
H 0,34 %.

Die Versuche erweisen, dass die unverbrannt bleibenden Mengen CO und Wasserstoff stets von verschwindender Kleinheit gegen die verbrennenden sind, im ungünstigsten Falle — Versuch 9b — blieben 2% vom CO unverbrannt. Vergewärtigt man sich, dass bei allen späteren Versuchen nur Gase mit höchstens 0,33% CO untersucht wurden, so wird diese der Verbrennung möglicherweise entgehende Menge von 0,0066% CO vollständig verschwindend.

Die Wasserstoffzahlen in 9b und 9c gingen in Folge eines Versuchsfehlers verloren.