

700

600

500

400

Nutzungsbedingungen

300



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Terms of use

200



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

100

100

200

300

400

500

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXII. Jahrg.

28. November 1907.

Nr. 48.

A. Smithells: Über die Eigenschaften der Flamme. (Aus der Rede zur Eröffnung der Sektion B [Chemie] der British Association zu Leicester 1907.)

...Ich kann vielleicht Ihre Zeit heute am besten damit ausfüllen, daß ich einen Bericht zu geben versuche über den gegenwärtigen Stand des wissenschaftlichen Gegenstandes, dem ich die größte Aufmerksamkeit gewidmet habe. Das Thema von der Flamme hat, nach einer langen Ruhepause, während der letzten Jahre viel Interesse erregt, und ich glaube, man kann sagen, daß erhebliche Fortschritte in seiner Aufklärung gemacht worden sind, obgleich bei diesem, wie auf allen anderen Gebieten wissenschaftlicher Forschung, je genauer wir es durchforschen, desto eindrucklicher uns alles das wird, was noch unbekannt bleibt.

Eine der ersten Fragen, die uns beim Studium der Flamme begegnen, ist die nach der Temperatur, bei welcher in irgend einem gegebenen Falle das Phänomen sichtbar wird. Hier hat, glaube ich, eine große Klärung der Ansichten stattgefunden. Die alte Vorstellung, daß eine bestimmte Temperatur existiere, bei welcher Flammenbildung plötzlich eintritt, kann jetzt nicht aufrecht erhalten werden, und der Ausdruck „Entzündungstemperatur“ hat eine andere Bedeutung erhalten. Es ist jetzt bekannt, daß in einer sehr großen Anzahl von Fällen eine Mischung von zwei flammenbildenden Gasen, wenn ihre Temperatur nach und nach erhöht wird, ganz allmählich Helligkeit entwickeln wird, pari passu mit der chemischen Verbindung, die erzeugt wird. Dieses Phänomen ist wohl ganz allgemein bekannt beim Phosphor, aber es ist nicht so allgemein bekannt bei anderen verbrennbaren Substanzen. Es gibt einige einfache Tatsachen, die anscheinend niemals Aufnahme in Lehrbüchern finden werden, und ich glaube nicht, daß ich mehr als ein einziges chemisches Buch kennen gelernt habe, das nicht wahrscheinlich einem Studenten den Eindruck hinterläßt, daß die Phosphoreszenz des Phosphors ein fast alleinstehendes Phänomen sei. Ich weiß nicht, wie oft unabhängig die Entdeckung gemacht worden ist, daß Schwefel, Arsenik, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther, Paraffin und eine ganze Schaar anderer Verbindungen, anorganischer und organischer, ebenso echt phosphoreszieren wie der Phosphor, daß faktisch phosphoreszierende Verbrennung das normale Phänomen ist, das dem, was wir gewöhnlich Flamme nennen, vorangeht.

Das steht schließlich nur in Übereinstimmung mit der allgemeinen Wahrheit, daß chemische Verbindung zwischen zwei Gasen nicht plötzlich einsetzt, sondern ganz allmählich in die Erscheinung tritt, wenn die Temperatur über einen Punkt erhöht wird, bei dem die Wirkung, wenn sie überhaupt stattfindet, so langsam ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Die Zunahme in der Geschwindigkeit der Verbindung ist freilich eine sehr schnelle, verglichen mit der Zunahme der Temperatur, da ein Unterschied von ungefähr 10°C genügt, jene zu verdoppeln. Das Intervall zwischen dem Beginn der Phosphoreszenz und der Erzeugung kräftiger Flammen kann daher sehr kurz sein. In dem Falle des Phosphors umschließt dieses Intervall, das von 7° bis 60°C reicht, die gewöhnlichen atmosphärischen Temperaturen; daher ist die Phosphoreszenz des Phosphors ein Phänomen, das nicht leicht übersehen werden konnte. Wenn die vorherrschende Erdtemperatur unter 7°C wäre, bei der unter normalem Luftdruck die Phosphoreszenz des Phosphors aufhört, wäre es möglich, daß dieses Element niemals seinen besondern Ruf erlangt hätte; es würde im Dunkeln nicht geleuchtet haben, und beim Anzünden mit einem Wachstock würde das phosphoreszierende Intervall ebenso schnell überschritten worden sein, wie es gewöhnlich der Fall ist bei der Entzündung von Schwefel, Paraffin und anderen gewöhnlichen entzündlichen Stoffen. Um die Phosphoreszenz in letzteren Fällen sichtbar zu machen, ist es nötig, besondere Sorgfalt anzuwenden, um eine Mischung des brennbaren Gases und der Luft langsam zu erhitzen und sie bei einer Temperatur zu halten, die sich der Entzündungstemperatur nähert, aber sie nicht ganz erreicht. Es gibt keinen einfacheren Weg als den von Sir William Perkin benutzten, der die brennbare Substanz nahe an oder in Berührung mit einer massiven Metallkugel brachte, die vorher bis zur erforderlichen Temperatur erhitzt worden war.

Der Übergang von der Phosphoreszenz zur gewöhnlichen Flamme ist kein plötzlicher, vielmehr ist das Auftreten der gewöhnlichen Flamme der Endpunkt einer ununterbrochenen, wenn auch schnellen Entwicklung. Dieser Endpunkt ist die Temperatur der Entzündung. Was bestimmt nun die Temperatur der Entzündung? Die Antwort auf diese Frage ist mit charakteristischer Bündigkeit von van't Hoff gegeben worden als „die Temperatur, bei welcher der ursprüngliche durch Leitung usw. verursachte Wärme-

verlust gleich ist der in derselben Zeit durch die chemische Reaktion erzeugten Wärme“.

Wir können eine klare Vorstellung von der Bedeutung der Entzündungstemperatur erhalten, wenn wir annehmen, daß ein brennbares Gasgemisch, wie das von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf, durch eine Öffnung in eine indifferente Atmosphäre dringt. Wenn wir die Öffnung mit einem Ring von Platindraht umgeben, der allmählich durch einen elektrischen Strom erhitzt wird, wird allmählich eine Flamme zum Vorschein kommen. Wenn, sobald dies beobachtet wird, das Erhitzen des Drahtes durch den Strom unterbrochen wird, wird die Flamme verschwinden; sie ist in der Tat nicht sich selbsterhaltend, sondern abhängig von der Wärmezufuhr durch den elektrisch erhitzten Draht. Wenn wir jetzt den Ring auf eine höhere Temperatur bringen, werden wir eine hellere Flamme erhalten, die zurückzuführen ist auf einen erhöhten Grad chemischer Tätigkeit, und schließlich werden wir einen Punkt erreichen, wo es möglich ist, den elektrischen Strom abzuschneiden, ohne zu gleicher Zeit ein Verlöschen der Flamme zu verursachen. Das ist die wahre Entzündungstemperatur, die Temperatur, bei welcher die Reaktion in einem Grade anhält, der eben genügt, um den Wärmeverlust durch Strahlung, Leitung und Konvektion von der brennenden Gasschicht zu überwiegen, so daß die nächste Schicht in denselben Zustand gerät und andauernde Verbrennung statthat.

Man hat von der Phosphoreszenz gesprochen als einer abgeschwächten Verbrennung, und obgleich die Benennung buchstäblich korrekt ist, glaube ich, daß sie dem Mißverständnis ausgesetzt ist. Ferner ist oft angenommen worden, daß die Phosphoreszenz notwendig mit der Bildung unvollständig oxydierter Produkte verbunden sei. Das kann der Fall sein in einem chemischen System, das imstande ist, verschiedene Produkte bei verschiedenen Temperaturen zu geben, aber es ist kein wesentlicher Charakter; die phosphoreszierende Verbrennung von Schwefel z. B. ergibt nichts als Schwefeldioxyd.

Entzündungstemperatur ist daher weder eine Temperatur, bei welcher eine Verbindung plötzlich beginnt, noch eine, die allein von der Natur der sich verbindenden Gase abhängig ist. Sie wird wechseln mit dem Verhältnis, in dem die Gase gemischt sind, und mit ihrem Druck und anderen Umständen. Der Einfachheit dieser Vorstellung ungeachtet muß zugegeben werden, daß noch viele dunkle Tatsachen mit der Entzündung von Gasen verknüpft sind. Die Entzündbarkeit von Gasgemischen ist nicht notwendigerweise am größten, wenn sie in den Verhältnissen gemischt sind, die für eine vollkommene Verbindung theoretisch erforderlich sind; der Einfluß fremder Gase scheint keinem einfachen Gesetze zu folgen; die Gegenwart einer sehr kleinen Menge eines fremden Gases kann einen großen Einfluß auf die Entzündungstemperatur ausüben, wie im Falle des Zusatzes von Äthylen zu Wasserstoff. Wenn eine Mischung von Methan und Luft auf ihre Entzündungstemperatur

gebracht wird, verstreicht eine merkbare Frist (etwa 10 Sekunden), ehe Entflammung auftritt. Diese Tatsachen sind verwandt mit anderen, die uns so reichlich überflutet haben bei dem Einfluß der Feuchtigkeit auf chemische Veränderungen. Das Studium der Oxydation des Phosphors im besonderen führt uns zwischen Klippen und Untiefen. Abgesehen vom Einfluß der Feuchtigkeit auf die Verbindung haben wir die Hemmung des Prozesses durch eine gewisse Spannung des Sauerstoffs und durch winzige Mengen einer Unzahl chemischer Substanzen, zwischen denen trotz vieler Mühe kein gemeinsames Band gefunden werden kann. Wir wissen nicht, was für ein Oxyd ursprünglich bei der Oxydation gebildet wird, und die Existenz der Oxyde P_4O und P_2O wird ebenso zuversichtlich bestritten wie behauptet. Eine gewisse Berechtigung ist für die Annahme vorhanden, daß die mit dem Phosphor zusammenhängende Phosphoreszenz der Bildung eines Oxyds folgt und die Bildung eines anderen begleitet. Der Zustand des Sauerstoffs, ob atomisch, ionisch oder molekular, der auf Phosphor wirkt, die induzierte Oxydation anderer Substanzen, die die Oxydation begleitende Ionisation der Luft — das alles sind Dinge, über die eine verwirrende Literatur existiert, die über uns wie eine Wolke hängt. Mein ganzer Vortrag würde tatsächlich nicht ausreichen für eine Zusammenstellung des Standes unserer Unkenntnis über die Oxydation des Phosphors. Der Gegenstand, so einfach er auch auf den ersten Blick erscheint, ist in der Tat mit einer großen Zahl ungelöster chemischer Probleme verknüpft, deren Aufhellung viel Licht auf die chemische Wirkung im allgemeinen werfen würde. Ich darf vielleicht das Thema einem Nachfolger auf diesem Katheder vererben als eins, das die Fortschritte der Erkenntnis seit den gegenwärtigen Tagen der Finsternis zu beleuchten vermag.

Die Struktur der Flammen hat man immer als abhängig von den chemischen Veränderungen angesehen, die in den verschiedenen Regionen statthaten, aber bis in jüngster Zeit ist irgend einer Frage außer nach der Ursache der hellen Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffflammen wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden. In einer Flamme wie die des Wasserstoffs oder Kohlenoxyds, wo wir einigen Grund haben, anzunehmen, daß dieselbe Art chemischer Umwandlung in der ganzen Verbrennungsregion statthat, sollten wir nicht erwarten, eine Verschiedenheit der Struktur zu finden, und wir finden auch tatsächlich keine. Irrtümliche Vorstellungen haben Verbreitung gefunden durch die Benutzung unreiner Gase, und Wasserstoff wird noch als mit einer blaßblauen Flamme brennend beschrieben, obgleich Stas längst festgestellt hat, daß, wenn das Gas sehr rein und die Luft frei von Staub ist, man die Flamme selbst in einem Dunkelzimmer nur durch das Gefühl entdecken kann, eine Tatsache, die damit zusammenhängt, daß das Linienspektrum des Wassers ganz im Ultraviolett liegt. Die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge freien Sauerstoffs im Kohlenoxyd zerstört