

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.

5. Dezember 1907.

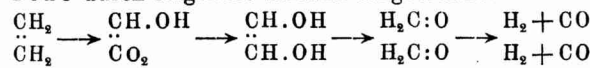
Nr. 49.

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

Der Verlauf der Oxydation von Kohlenwasserstoffen ist der Gegenstand sehr sorgfältiger und erfolgreicher Studien gewesen. Die alte Ansicht, daß stets eine selektive oder bevorzugte Oxydation des Wasserstoffs stattfindet, daß der Wasserstoff bei einer beschränkten Sauerstoffzufuhr oxydiert und der Kohlenstoff frei würde, wird, glaube ich, nicht mehr von irgend einem, der die Frage studiert hat, aufrecht erhalten. Die Explosion von Äthylen mit seinem eigenen Volum Sauerstoff, die tatsächlich den ganzen Kohlenstoff oxydiert und allen Wasserstoff frei hinterläßt, ist dieser Anschauung verhängnisvoll. Ferner, wenn Kohlenwasserstoffe in einer Flamme mit beschränkter Luftzufuhr verbrannt werden, wie es der Fall ist im inneren Flammenkegel eines gut gelüfteten Bunsenbrenners, erfolgt offenbar keine Abscheidung von festem Kohlenstoff, und die Verbrennungsprodukte weisen, wenn sie entnommen und analysiert werden, die Anwesenheit von viel freiem Wasserstoff und keinem unoxydierten Kohlenstoff auf. Bei der Beschreibung dieser experimentellen Tatsache habe ich von ihr als der bevorzugten Oxydation des Kohlenstoffs gesprochen. Ich habe es immer pedantisch gefunden, diese Bezeichnung zu bekritteln, denn wenn wir von einer chemischen Umwandlung sprechen, schließt das gewöhnlich nur eine Beschreibung des Anfangs- und Endzustandes der Verbindung in sich. Es täte mir aber doch leid, die Bezeichnung von den Tatsachen, die sie beschreibt, zu trennen und sie zu einem allgemeinen Lehrsatz zu erheben. Das wäre ganz unzulässig, und wenn irgend eine Gefahr zu Mißverständnissen besteht, wäre es besser, die Bezeichnung zu vermeiden.

Die bewunderungswürdigen Untersuchungen, die Prof. Bone und seine Mitarbeiter an der Universität Manchester ausgeführt haben, haben höchst wertvolle Belehrung geliefert über die Oxydation der Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen, die sich von denen der beginnenden Oxydation bis zu den höchsten, die in einer Flamme herrschen, erstrecken. Nach Prof. Bone hat die Oxydation eines Kohlenwasserstoffs nichts von der Natur einer selektiven oder bevorzugten Oxydation des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs an sich, sondern sie tritt auf in mehreren gut

definierten Stadien, während welcher Sauerstoff in das Kohlenwasserstoffmolekül eintritt und ihm einverleibt wird, wobei sauerstoffhaltige Zwischenprodukte, u. a. Alkohole und Aldehyde, sich bilden. Die diesbezügliche Reaktion zwischen Äthylen und einem gleichen Volumen Sauerstoff ist nach Prof. Bone durch folgendes Schema ausgedrückt:



Die Tatsachen, auf denen dieses Schema beruht, stehen außer Frage, und sie sind ein neuer und wichtiger Erkenntniszuwachs.

Es gewährt eine große Hilfe beim Studium chemischer Verwandlungen, wenn wir sie in Stadien auflösen können, mögen diese Stadien unter gewissen experimentellen Bedingungen verwirklicht werden können oder nicht. Auf diese Weise können wir klare Einsicht gewinnen in die Beziehungen zwischen der Wirkung in einer Reihenfolge von Umständen und der Wirkung in einer anderen Folge, und auf diese Weise können wir oft begründete Zusammenhänge zwischen Reaktionen herstellen, die auf den ersten Blick als ganz unzusammenhängend erscheinen. Zwischenreaktionen werden oft angewendet, um Fälle von Kontaktwirkungen aufzuklären, und in den Prozessen der organischen Chemie werden sie fast allgemein angenommen.

Ich bin weit davon entfernt, diese Gepflogenheiten herabzusetzen, aber ich glaube es ist wichtig, daß wir sicherstellen, wie weit wir mit zulässigen Kunstgriffen arbeiten und wie weit mit sichergestellten Tatsachen. Die Isolierung eines Zwischenproduktes in einer Reihe von Umständen ist an und für sich kein Beweis, daß dieses Produkt vorübergehend gebildet wird, wenn die Reaktion unter einer anderen Reihe von Umständen vor sich geht. Und wenn wir allgemein annehmen würden, daß, weil wir eine chemische Umsetzung so darstellen können, als wenn sie die Folge eines successiven Auf- und Abbaues einer Reihe von Molekulargebäuden wäre, sie tatsächlich diesen Weg nehmen, so würden wir, glaube ich, denselben Fehler machen, als wenn wir annehmen würden, daß bei Einwirkung von zwei Kräften von verschiedener Richtung auf einen ruhenden Körper der Körper sich nach einander in der Richtung jeder einzelnen Kraft bewegen wird, anstatt daß er sich unmittelbar in der Richtung ihrer Resultante bewegt. Ich weiß, daß ich hierin vielleicht für überkritisch

gehalten werde und vielleicht für eigensinnig; aber ich wollte doch die Gründe feststellen, die mich abhalten, die Auslegung ganz anzunehmen, die Prof. Bone seinen experimentellen Resultaten gegeben hat, und die Aufmerksamkeit auf eine Frage von allgemeiner Bedeutung lenken, die, wie ich glaube, nicht die Aufmerksamkeit gefunden hat, die sie verdient.

Die Art der Verbrennung von Kohlenstoff, ob in freiem Zustande oder als Teil einer Verbindung, ist durchaus nicht leicht zu bestimmen, und trotz vieler Untersuchungen, unter denen besonders die von Prof. H. B. Dixon und seinen Mitarbeitern zu nennen sind, ist die so einfach scheinende Frage, ob Kohlenstoff Kohlenoxyd bildet durch direkte Verbindung mit Sauerstoff oder nur durch Reduktion von Kohlendioxyd, noch immer unentschieden.

Unsere Kenntnis betreffs der Frage der Flammentemperaturen ist in jüngster Zeit sehr fortgeschritten, dank vor allem der bewunderungswerten Arbeit des Herrn Le Chatelier. Die bekannte Abhandlung von Mallard und Le Chatelier über die Explosion von Gasen lieferte die Daten, die zuerst eine ziemlich genaue Berechnung der Flammentemperaturen erlaubten, und die Vollkommenheit des Thermoelements von Herrn Le Chatelier gab uns das erste Instrument, das direkt benutzt werden konnte, um befriedigende Messungen anzustellen. Die mit dieser Frage verbundene Ungenauigkeit kann gut illustriert werden, wenn wir die Temperaturen nennen, die zu verschiedenen Zeiten der Flamme des in einem Bunsenbrenner verbrennenden Leuchtgases zugeschrieben wurden, in der wir Werte gehabt haben, die von 1230 bis 2350° C schwankten...

Über den Gebrauch des Thermoelements möchte ich anführen, daß die praktischen Schwierigkeiten glücklich überwunden worden sind. Die Hauptschwierigkeit liegt nämlich darin, sicherzustellen, daß die Kontaktstelle so nahe wie möglich die Temperatur der Region erreicht, in die sie eingesenkt ist. Da gewöhnliche Flammen aus dünnen Schalen brennender Gase bestehen, auf deren jeder Seite ein sehr schneller Temperaturabfall statthat, ist es nötig, dünne Drähte zu benutzen und sie so anzuordnen, daß kein merkbarer Wärmeverlust von der Kontaktstelle erfolgt. Durch Benutzung von Drähten verschiedenen Kalibers für die Ketten ist es möglich, durch Extrapolation zu einer Temperatur zu gelangen für eine Kette von unendlich kleinem Querschnitt, und es ist auch möglich, eine Korrektur zu machen für das höhere Strahlungsvermögen der Kette im Vergleich zu den Flammengasen. Ohne diese letzte Korrektur hat Waggener in Deutschland eine Maximaltemperatur von 1770° für die Bunsenflamme erhalten, und White und Traver in Amerika 1780°. Für Anstrahlung korrigiert fand Berkenbusch 1830° als Maximaltemperatur.

Herr Féry gibt mittels einer genialen Anwendung seines schönen optischen Pyrometers auf eine Natrium enthaltende Flamme 1871° als höchste Tem-

peratur an für die Flamme eines Leuchtgas verbrennenden Bunsenbrenners.

Die Beachtung der Flammentemperaturen ist von steigender Bedeutung in der Technik geworden, dank dem Gebrauch des Welsbachmantels als eines Mittels, um Licht aus Leuchtgas zu gewinnen. Die großen Fortschritte, die in der Wirksamkeit atmosphärischer Brenner gemacht worden sind, beruhen hauptsächlich auf der Tatsache, daß, je kleiner die Außenfläche ist, die wir einer bestimmten Menge Gas konsumierenden Flamme geben können, desto höher die durchschnittliche Temperatur sein muß, und da die Lichtemission von einem Mantel proportional ist einer hohen Potenz der absoluten Temperatur, ist eine kleine Temperaturzunahme von großer Wirkung auf die Helligkeit.

Die Acetylen-Sauerstofflampe, in welcher eine Temperatur von etwa 3500° herrscht, nicht sehr verschieden von der des elektrischen Bogens, ist die heißeste unter den Kohlenwasserstoffflammen und findet wichtige praktische Anwendung.

Ich habe schon etwas über die Helligkeit der Flammen gesprochen, soweit sie auf die Abscheidung und das Glühen des festen Kohlenstoffs Bezug hat. Aber die allgemeinere Frage nach der Helligkeit der Flammen, die nichts als Gase enthalten, bleibt noch übrig. Die ältere Erklärung der Lichtemission von sich verbindenden Gasen sagte nichts weiter, als daß die während der Reaktion frei gewordene und als Wärme erscheinende Energie das Produkt zum Weißglühen bringt, d. h. daß sie die Geschwindigkeit seiner Moleküle und die Heftigkeit ihrer Zusammenstöße so erhöht, daß Schwingungen entstehen, deren Wellenlängen innerhalb der Grenzen sichtbarer Strahlung liegen. Diese Erklärung ist lange angefochten worden, und jetzt herrscht, glaube ich, ganz allgemeine Übereinstimmung, daß sie nicht genügt. Die in einer Flamme herrschende mittlere Temperatur, wenn sie in dem Verbrennungsprodukt durch Wärmezufuhr von außen herbeigeführt wird, genügt nicht, um diese Substanz leuchtend zu machen. Wir sind daher auf den Schluß zurückgewiesen, daß die Entstehung des Lichtes in einer Flamme zwar eine Begleiterscheinung, aber nicht eine Folge der Temperaturerhöhung ist. Die Frage ist nun: Können wir irgendwie weiter gehen? Hierbei werden wir darauf geführt, individuelle molekulare Umwandlungen zu betrachten statt statistische Durchschnittswerte, und die Anschauung liegt nahe, daß die sich verbindenden Atome, indem sie ihre chemische Energie verlieren, direkt unabhängige Schwingungssysteme bilden können, in denen die Strahlung derart ist, daß sie innerhalb der Sichtbarkeitsgrenzen fällt. Wenn wir uns solche momentan gebildeten Schwingungssysteme vorstellen, ist es leicht einzusehen, daß sie durch gegenseitiges Zusammenstoßen auf sekundärem Wege gesteigerte translatorische Bewegung erwerben können und so zu einem Zustand führen, in dem der größere Teil ihrer Energie zu Wärme degradiert wird. Die hohe Temperatur einer Flamme würde dann eher eine Folge als eine Ursache ihres Lichtes sein.

Dieses Thema vom Mechanismus des Leuchtens ist jedoch so wie viele andere jetzt mit der Theorie der Elektronen verknüpft worden, und ein Chemiker mag entschuldigt werden, wenn er zögert, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Vor einigen Jahren lenkte ich die Aufmerksamkeit auf die Spärlichkeit unserer Kenntnisse von den chemischen Veränderungen, die statthaben, wenn Metallsalze in Flammen benutzt werden zur Erzeugung von Spektren. Obgleich man allgemein darüber einig war, daß z. B. die durch gewöhnliches Salz hervorgerufene gelbe Flamme herrührt von der Abscheidung und dem Glühen von metallischem Natrium, gab es keine Übereinstimmung darin, wie das Natrium in Freiheit gesetzt würde.

Arrhenius ist beim Verfolgen der Analogie, die zwischen den Gesetzen existiert, die die Materie im gasförmigen Zustande und in dem der verdünnten Lösungen beherrschen, in jüngster Zeit zu der Ansicht gekommen, daß die elektrische Leitfähigkeit der Flammen, die Salzdämpfe enthalten, zurückzuführen sei auf die Ionisation des Salzes innerhalb des ganzen Volumens der Flamme. Es schien daher möglich, daß das Leuchten ebenso dem im ionisierten Zustande abgeschiedenen Metall zugeschrieben werden könnte. Experimentelle Untersuchungen, in der Absicht unternommen, Aufklärung über diesen Gegenstand zu schaffen, schienen die Auffassung zu begünstigen, daß das Metall durch chemische Prozesse reduziert würde und daß es in nichtionisiertem Zustande glühte. Der Augenschein schien auf den Schluß zu deuten, daß z. B., wenn gewöhnliches Salz in eine Leuchtgasflamme gebracht wird, das Chlornatrium Natrium liefert durch die gemeinsame Wirkung von Dampf und reduzierenden Gasen; wenn das Freiwerden des Metalles verhindert wurde durch Zufuhr einer großen Menge von Salzsäure zu der Flamme, verschwand das Leuchten, aber die Leitfähigkeit war nicht immer vermindert. Die Tatsache, daß Natriumsalze, mit Einschluß des Chlorids, ihr charakteristisches Leuchten einer Cyanflamme und anderen Flammen, in denen kein Wasser anwesend ist, mitteilen, führt zu gewissen Schwierigkeiten, eine chemische Erklärung zu finden, und man muß zugeben, daß eine direkte thermische Dissoziation eines Alkalihaloids oder -oxyds nicht außer Frage steht. Das Intervall der Abtrennung des Metallatoms mag außerordentlich kurz sein; aber es muß doch daran erinnert werden, daß selbst eine so kurze Zeit wie das Intervall zwischen den molekularen Zusammenstößen in einem Gase bei hoher Temperatur noch genügt für die Emission von Tausenden ungestörter charakteristischer Schwingungen. Die Experimente, auf die ich hinweise, sind mit großem Fleiß und Erfolg von Prof. H. A. Wilson verfolgt worden, der viel zu unseren Kenntnissen des elektrischen Zustandes der Flammen, die Salzdämpfe enthalten, beigetragen hat; aber die Frage nach dem Zustand des leuchtenden Gases ist noch weit entfernt davon, gelöst zu sein. Sehr interessante und wichtige Untersuchungen sind

von Lenard¹⁾ ausgeführt worden, der gezeigt hat, daß der von einem Natriumsalz in einer Bunsenflamme erzeugte Strom leuchtenden Dampfes in einem elektrischen Felde derart abgelenkt wird, daß es darauf hinweist, daß der Dampf positiv geladen ist; doch teilt er Gründe für die Annahme mit, daß der geladene Zustand mit dem neutralen Zustande abwechselt. Die Spektrallinien eines Alkalimetalles kann man, wie bekannt, in bestimmte Gruppen oder Serien einteilen, von denen in jeder die den Linien entsprechenden Schwingungszahlen in einer bestimmten mathematischen Beziehung stehen. Die Hauptserien, die die einzeln als solche in gewöhnlichen Flammenspektren gesehenen Linien einschließen, sind nach Lenard auf die elektrisch neutralen Atome zurückzuführen. In einer salzhaltigen Spiritusflamme und in anderen Flammen von niedriger Temperatur, in denen nur Linien der Hauptserie sich zeigen, verhält sich der Strom des leuchtenden Gases in einem elektrischen Felde nicht so, als ob er geladen wäre. In der Flamme in einem Bunsenbrenner verbrennenden Leuchtgas gibt der Salzdampf, außer den deutlichen Linien der Hauptserie, diffuse Lichtbänder auf dem dunkeln Hintergrunde, die nach Lenard die unentwickelten Nebenserien repräsentieren; und es sind die diese Serien ausstrahlenden Atome, die im elektrischen Felde abgelenkt werden. Es wird daher gefolgert, daß das Licht in einer salzhaltigen Bunsenflamme aus verschiedenen Gruppen von Emissionszentren kommt, die Hauptserie aus dem neutralen Atom und die Linien der ersten, zweiten und dritten Nebenserie aus Atomen, die bzw. eine, zwei und drei Elektronen verloren haben. Lenard geht noch weiter und zeigt, daß der Salzdampf in einer Bunsenflamme, wie in der Flamme des elektrischen Bogens, diese verschiedenen Arten von Strahlen aus verschiedenen Strukturgebieten aussendet; so ist der Dampf am Rande der Flamme elektrisch neutral und gibt nur die Linien einer Hauptserie.

Die negative Elektrizität in einer salzhaltigen Flamme würde nach Lenard frei von Stoff sein, und neuliche Experimente von Gold bestätigen die Ansicht, daß der negative Träger in den Flammen ein freies Elektron ist. In Verbindung mit diesem Gegenstand sollte ich eine Untersuchung von Tufts erwähnen, die einige Zweifel auf die Schlußfolgerungen zu werfen scheint, die aus den Experimenten von Prof. Wilson, Dr. Dawson und mir gezogen wurden, und ich muß auch einen wichtigen Beitrag zu dem Gegenstand erwähnen, den kürzlich Prof. Hartley geliefert hat, in dem wichtige Aufklärung über die chemischen Umwandlungen geboten wird, denen die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle unterliegen, wenn sie in Flammen eingeführt werden, und über die Beziehung dieser Umwandlungen zu den verschiedenen Spektralformen. Ich fürchte indessen, daß es Sie ermüden würde, wenn ich diese Aufzählung noch verlängern wollte, und ich muß mich begnügen

¹⁾ vgl. Rdach. 1905, XX, 469.