benzoësaures wie für hippursaures Natrium ist, in grossem Ueberschuss angewendet worden war: der Weingeist nahm die Säure auf, und die ungelöst zurückgelassenen Krystalle waren gewöhnliches Natriumphosphat.

Es verhält sich also das zweite, beziehungsweise auch das dritte Natriumatom im Phosphat gegen Hippursäure, Benzoëssäure, Harnsäure und wahrscheinlich überhaupt gegen schwächere organische Säuren ähnlich einem freien Alkali; doch wird der Gleichgewichtszustand der beiden so entstandenen Salze schon durch geringfügige äussere Veränderungen gestört, indem wieder Säure und $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, beziehungsweise PO_4Na_3 , zurückgebildet wird.

Innsbruck, Januar 1874.

Ueber die Entleuchtung der Flammen durch Stickstoff und andere Gase;

von

W. Stein.

C. Knapp, welcher in diesem Journal [2] 1, 425 Versuche über die Entleuchtung der Gasflamme durch Stickstoff und andere indifferente Gase veröffentlicht hat, lässt es unentschieden, welchen Antheil „die grosse Abkühlung der Flamme“ und welchen die Verdünnung des Gases daran habe. Da die Entleuchtung in engster Beziehung zu der von mir kürzlich besprochenen Ursache des Leuchtens steht, so erlaube ich mir, im Folgenden einige Mittheilungen darüber zu machen.

Was zuerst die Abkühlung der Flamme durch Zuführung eines fremden Gases betrifft, so darf man nicht vergessen, dass bei der blosen Abschätzung der Temperatur

einer nicht leuchtenden Flamme ein Irrthum ebenso leicht möglich, als verzeihlich ist, da wir daran gewöhnt sind, das Leuchten als Maassstab für die Temperatur zu gebrauchen. Will man daher ein genügendes Urtheil erlangen, so ist man auf Versuche und Berechnungen angewiesen. Von vornherein durfte nun im vorliegenden Falle angenommen werden, dass eine entleuchtete Flamme doch mindestens noch die Entzündungstemperatur des Leuchtgases, d. h. Rothglühhitze besitzen müsse. Dies hat sich auch bei allen von mir geprüften, durch Stickstoff u. s. w. entleuchteten Flamme bestätigt, denn in jeder derselben, kam ein hineingehaltener Platindraht ins Glühen. Um aber die Temperatur genauer durch Rechnung finden zu können, war es nöthig die Mengen von Stickstoff u. s. w., welche zur Entleuchtung erforderlich sind, festzustellen.

Dazu wurden zwei Experimentirgasuhren von gleichmässigem Gange benutzt und bei allen Versuchen besonders darauf geachtet, dass die Gase nicht durch Luft verunreinigt waren, dass sie unter möglichst gleichem Drucke auströmten und vor ihrem Eintritt in den Brenner sich vollständig mischten. Das Leuchtgas wurde jedesmal zuerst allein entzündet und dann das zweite Gas bis zur eben eintretenden Entleuchtung zugelassen, was man möglichst genau zu erkennen bemüht war, indem man in einem schwach erleuchteten Zimmer arbeitete und die Flamme gegen einen dunklen Hintergrund beobachtete. Sobald die Entleuchtung eingetreten war, wurde an beiden Uhren das pro Minute durchgehende Gas abgelesen und die Beobachtung in einzelnen Versuchen bis zu fünf Minuten fortgesetzt. Alle Versuche wurden nochmals wiederholt und aus den einzelnen gut übereinstimmenden Resultaten das Mittel genommen. Um den Einfluss der umgebenden Luft auf die Entleuchtung möglichst zu schwächen, wurde für eine Reihe von Versuchen ein Brönner'scher Sparbrenner (Flachbrenner) und für eine andere ein Bunsenbrenner mit Luftabschluss benutzt, da Knapp mit einem solchen gearbeitet zu haben scheint. Das zu den Versuchen verwendete Leuchtgas hatte im Mittel ein spec. Gewicht von

182 Stein: Ueber die Entleuchtung der Flammen

0,4 bei 20° und diese Zahl wurde zur Berechnung der Gewichtsverhältnisse und spec. Gew. der Gemische benutzt.

Zuerst wurden zur Entleuchtung Stickstoff und Kohlensäure genommen und dazu erfordert

a) im Sparbrenner:

	Stickstoff	Kohlensäure
für 1 Vol. Gas . . .	0,712	1,500 Vol.
für 1 Gewichtsth. Gas .	1,727	5,700 Gewichtsth.

b) im Bunsenbrenner:

für 1 Vol. Gas . . .	1,450	2,300 Vol.
für 1 Gewichtsth. Gas .	3,519	8,740 Gewichtsth.
Spec. Gew. d. Gemische	0,737	1,180

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die die Flamme umgebende Luft einen um so bedeutenderen Einfluss auf die Entleuchtung ausübt, je geringer die Dicke der Flammenschicht ist und es scheint, als ob derselbe überdies in umgekehrtem Verhältniss zur spec. Dichte der Flammengase stehe. Bei den folgenden Temperaturberechnungen sind deshalb nur die Versuche mit dem Bunsenbrenner berücksichtigt und es ist denselben die Analyse eines Leuchtgases von Wunder (Polyt. Centralbl. 1860. S. 801) zu Grunde gelegt worden, da dasselbe, wie Vergleiche mit anderen Gasanalysen gezeigt hatten, die mittlere Zusammensetzung der Kohlengase, insbesondere mit Rücksicht auf den calorimetrischen Effekt repräsentirt.

Zusammensetzung.

	nach d. Vol.	nach Grm. pr. 10000 Co.	Calorimetrischer Effect ¹⁾ .
Elayl	6,43	0,805 × 11858	= 9546 Calorien.
Grubengas .	36,45	2,008 × 13063	= 34070 „
Wasserstoff	51,29	0,460 × 34462	= 15840 „
Kohlenoxyd	4,45	0,557 × 2403	= 1338 „
Kohlensäure	1,08	0,212 —	—
Sauerstoff .	0,41	0,058 —	—
Stickstoff . .	1,41	0,177 —	—
		4,877	60794 Calorien.

¹⁾ Alle Berechnungen sind mit den Zahlen und nach den Grundsätzen ausgeführt, welche Bunsen in seinem Buche „Gasometrische Methoden“ aufgestellt hat.

Um aus dem calorimetrischen Effekt, d. h. der Gesamtwärme, W , die Temperatur zu finden, hat man sich zu erinnern, dass die erstere zum Theil verschwindet, indem sie in Kraft umgesetzt wird. Es ist dies der Theil, welcher spec. Wärme genannt wird, und seine Menge ist das Product aus der Anzahl der Atome, die er auseinander hält, d. h. der körperlichen Masse, m , in die von der Masseneinheit latent gemachte Wärmemenge c , daher $(c\ m)$. Die Temperatur t ist der übrig bleibende Theil der Gesamtwärme, welcher frei auf die Umgebung zu wirken im Stande ist; hiernach aber $W = (c\ m)\ t$. Man findet folglich t , wenn man W durch $(c\ m)$ dividirt. Da im vorliegenden Falle die Verbrennungsproducte die Träger der erzeugten Wärme sind, so stellt die Summe der Producte aus den einzelnen Gewichtsmengen der Verbrennungsproducte in die zugehörigen spec. Wärmen $(c\ m)$ dar.

Die Verbrennungsproducte der obigen 4,877 Gas

sind	wiegen	enthalten spec. Wärme.
Stickstoff (incl. d. i. Gase vorhandenen)	$57,427 \times 0,244 =$	14,012
Kohlensäure (incl. d. i. Gase vorhandenen)	$10,787 \times 0,2164 =$	2,334
Wasserdampf	$11,043 \times 0,475 =$	5,245
	<u>79,257</u>	<u>21,595</u>

Die Verbrennungstemperatur des Gases (der pyrometrische Effekt) ist demgemäss $\frac{60794}{21,595} = 2815^{\circ}$.

Vermischt man ein solches Gas mit anderen indifferenten Gasen, so vergrößert sich der Divisor um das Product aus der Menge des zugemischten Gases in die spec. Wärme desselben. Wäre dagegen das zugemischte Gas selbst brennbar, so würde selbstverständlich seine Verbrennungswärme zu der des Leuchtgases und die spec. Wärme seiner Verbrennungsproducte zu dem Divisor hinzuzufügen sein. Nach diesen Grundsätzen berechnet sich der pyrometrische Effekt für

die Stickstoffmischung unter b zu 2416°
 die Kohlensäuremischung unter b zu 1977°

Da die Temperatur, bei welcher die Kohlenwasserstoffe eine Entmischung erleiden, nur schätzungsweise bekannt ist, so lässt sich noch nicht ohne Weiteres behaupten, dass die hier berechneten Temperaturen, wie hoch sie auch erscheinen mögen, dazu ausreichen. Die folgenden Versuche lassen indessen darüber keinen Zweifel:

1) Ueber der durch Stickstoff entleuchteten Flamme eines Strassenbrenners Nr. 1, welcher, wie Versuche mit Kohlensäure erwiesen hatten, mit dem Bunsenbrenner übereinstimmte), wurde eine Uförmig gebogene Glasröhre erhitzt, welche in ihrem gebogenen Theile mit zerstoßenem bleifreien Weissglase gefüllt war, und mit diesem zusammen nur 2,130 Grm. wog, während Leuchtgas durch sie hindurch geleitet wurde. Nach circa 5 Minuten liess man den kleinen Apparat im Gasstrome erkalten und fand nun das zerstoßene Glas durch abgelagerten Kohlenstoff geschwärzt.

Die Temperatur der entleuchteten Flamme hatte demnach zur Entmischung des Leuchtgases genügt.

2) Indirect musste sich dies auch nachweisen lassen, wenn man zur Entleuchtung ein brennbares Gas benutzte, was selbst nicht leuchtete und dessen pyrometrischer Effekt nicht niedriger war, als der des Leuchtgases. Ich wählte dazu Kohlenoxydgas, weil es eine dem Stickstoff fast gleiche Dichte besitzt und dadurch der Einfluss der verschiedenen Dichtigkeit des Gemisches auf die Entleuchtung eliminirt wurde.

Die Entleuchtung erfolgte und erforderte

a) im Sparbrenner:

auf 1 Vol. Leuchtgas . . .	0,900 Vol. Kohlenoxyd
auf 1 Gewichtsth. Leuchtgas	2,176 „ „

b) im Bunsenbrenner:

auf 1 Vol. Leuchtgas . . .	1,600 Vol. Kohlenoxyd
auf 1 Gewichtsth. Leuchtgas	3,868 Gewichtsth.
Spec. Gewicht des Gemisches	0,794
Verbrennungstemperatur . .	4001°.

Wenn nach alledem die Entleuchtung der Gasflamme durch fremde Gase unzweifelhaft nur Folge der Ver-

dünnung ist, so fragt es sich, in welcher Weise diese die Entmischung der Kohlenwasserstoffe verhindert. Man könnte an solche Fälle denken, wo chemische Reactionen durch Verdünnung aufgehoben oder für unsere Wahrnehmung unmerklich gemacht werden. Der chemische Process lässt sich ja ebenso gut, wie die Entmischung als ein Bewegungsvorgang auffassen; aber die Verhältnisse sind doch in beiden Fällen wesentlich verschieden. Bei der chemischen Reaction soll eine Bewegung eintreten, welche durch das indifferente Verdünnungsmittel abgeschwächt wird; bei der Entmischung dagegen durch Wärme nimmt das verdünnende Mittel an der Bewegung Theil. Dies bestätigte sich, als ich durch eine Verbrennungsröhre, in welcher sich Stückchen von weissem Meissner Porzellan befanden, ein nicht leuchtendes Gemisch von Leuchtgas und Stickstoff gehen liess, während die Röhre, wie bei einer Elementaranalyse erhitzt wurde. Auf den Porzellanstückchen zeigte sich nach beendigem Versuche abgelagerter Russ.

Hiernach bleibt nur noch übrig, dem Sauerstoff der von Aussen in die Flamme eintretenden Luft die Entleuchtung zuzuschreiben.

Dafür spricht zunächst die Farbe der Flamme, welche der durch Luft entleuchteten Flamme des Bunsenbrenners gleicht, von der durch die Analyse, die Lunge mit dem Gase aus dem dunklen Kegel derselben angestellt hat, die Kohlenoxydverbrennung nachgewiesen ist, was übrigens auch directe Entleuchtungsversuche mit Luft bestätigen. Die Entleuchtung erforderte nämlich in mehreren, mit übereinstimmendem Resultate ausgeführten Versuchen im Bunsenbrenner auf 1 Vol. Gas 0,94 Vol. Luft und die Berechnung ergab, dass der Sauerstoff von 9800 Cc. Luft gerade hinreichte, um den in den Kohlenwasserstoffen von 10000 Cc. Leuchtgas enthaltenen Kohlenstoff, 2,195 Grm., in Kohlenoxyd überzuführen. Die Frage, welche möglicher Weise hier aufgeworfen werden könnte, warum denn nur der Kohlenstoff allein von dem Sauerstoffe ergriffen werde, braucht wohl nicht mehr ausführlich erörtert zu werden,

nachdem Kersten bei eudiometrischen Versuchen beobachtet hat (Dies. Journ. 84, 26), dass, bei zur vollständigen Verbrennung ungenügender Menge von Sauerstoff „ehe ein Theilchen Wasserstoff verbrannte, aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrannt war“, und Landolt in seiner schönen Arbeit über die leuchtende Gasflamme schon darauf hingewiesen hat, dass der glühende Kohlenstoff in der Flamme Wasser zu Wasserstoff, und Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducire. Es ist daher schliesslich nur noch darauf hinzuweisen, durch welche Veranlassungen in die entleuchteten Flammen so viel Luft eindringt, um eine Kohlenoxydverbrennung zu Wege zu bringen. Ich nenne deren zwei, die jedenfalls die Hauptquelle spielen: die Adhäsion und den Wechsel der Temperaturen im Innern der Flamme. Mit Adhäsion will ich die zusammengesetzte Wirkung bezeichnen, welche durch Adhäsion im engeren Sinne und durch die Verschiedenheit in den spec. Dichten des Leuchtgases und der Luft hervorgebracht wird. Das ausströmende Gas setzt durch Adhäsion die umgebende Luft in Bewegung und diese Bewegung, welche eine Vermischung von Luft und Gas zur Folge hat, ist um so grösser, je schneller die Bewegung des Gasstromes. Es dringt, mit anderen Worten, eine um so grössere Menge Luft in das Gas, je schneller seine Bewegung ist. Die Verschiedenheit der spec. Dichten zwischen Leuchtgas und Luft wirkt durch die Druckdifferenz. Je weniger dicht das Gas und je höher die Gassäule ist, mit um so grösserer Kraft drückt die Luft auf das Gas und mischt sich mit demselben, wie dies ganz deutlich an den oben angeführten Mischungen im Vergleich mit deren spec. Dichtigkeit zu ersehen ist. Auch hierdurch erhöht die grössere Schnelligkeit, mit welcher das Gas aus dem Brenner strömt, die Wirkung, weil dadurch jeden Augenblick ein höher aufsteigender Gasstrahl in die Luft geschickt wird. Wie wirksam diese beiden Umstände sind, lehrt uns am deutlichsten der Bunsenbrenner, in welchen nach der Analyse des Gasgemisches aus dem dunklen Kegel der Bunsenflamme durch Lunge auf 1 Vol. Gas über 2 Vol. Luft nur durch Adhäsion und Druckdifferenz

einströmen. Aehnlich wie die Röhre des Bunsenbrenners, wenn auch schwächer, muss jedes Zugglas wirken; noch schwächer wird freilich die Wirkung bei der freien Flamme sein. Fehlen kann sie aber auch da nicht ganz.

Der Verbrennungsprocess erzeugt Producte, welche bei gewöhnlicher Temperatur das achtfache Volumen des ursprünglichen Gases einnehmen, als z. B. von 10000 Cc. des obigen Gases:

Stickstoff	57,427 Grm.	=	63102 Cc.
Kohlensäure	10,787 Grm.	=	5486 Cc.
Wasserdampf	11,048 Grm.	=	13735 Cc.
			<hr/> 82323 Cc.

und auf die Verbrennungstemperatur erhitzt, verdoppeln sie noch ihr Volumen. Nun besitzen sie aber ein mittleres spec. Gewicht von 0,932 und folglich bei der Verbrennungstemperatur ein solches von 0,466, d. h. die spec. Dichte der Flamme bleibt fast unverändert die des Leucht-gases. Die Verbrennungstemperatur an sich schafft daher nur eine höhere Gassäule und mit dieser eine grössere Druckdifferenz, deren Effekt überdies noch dadurch abgeschwächt wird, dass nicht das ganze, oben berechnete Gas-volumen gleichzeitig die Temperatur von 2815° besitzt und die umgebende Luft selbst an der Erhitzung Theil nimmt, folglich an Dichte einbüsst.

Am wirksamsten dürfte vielmehr die durch das Nachdringen des kalten Gases sich jeden Augenblick wiederholende, stellenweise Abkühlung der Gase im Innern der Flamme sein. Denn, wenn hierdurch, wie man voraussetzen darf, an der betreffenden Stelle eine Art Vacuum entsteht, so wird dadurch die äussere Luft, wie durch eine Luftpumpe ins Innere der Flamme hineingesaugt.

Diese Betrachtungen lassen die Möglichkeit einsehen, dass in das Innere einer entleuchteten Flamme so viel Luft gelangen kann, um den gesammten an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff des gemischten Gases zu Kohlenoxyd zu verbrennen, um so mehr als die Berechnung ergibt, dass die dazu erforderliche Luftmenge keineswegs gross ist.

	1000 Cc.	enth. Grm. Kohlenst.	brauchen Cc. Luft.
Stickstoffmischung a.		0,1282	573,1
b.		0,0895	399,8
Kohlensäuremischung a.		0,0878	392,5
b.		0,0665	293,7
Kohlenoxydmischung a.		0,1155	516,4
b.		0,0691	308,9

Dresden, Februar 1874.

Ueber den Nachweis von Aloë und ähnlichen Bitterstoffen;

von

O. Bach.

Durch den Geheimmittelhandel, der trotz aller Verbote von Seiten der Medicinalpolizei immer mehr an Umfang und Bedeutung gewinnt, wird eine nicht unerhebliche Menge der Gesundheit geradezu schädlicher Stoffe unter den verschiedenartigsten Namen unter das Publikum gebracht, und gar oft hat der Genuss der als Heilmittel gepriesenen Geheimmittel eine der gehofften gerade entgegengesetzte Wirkung gehabt. Wenn schon in der neueren Zeit sich einige Gelehrte, namentlich Hager, Jacobson und Wittstein das Verdienst erworben haben, möglichst alle im Publikum bekannt werdenden Geheimmittel chemisch zu untersuchen und die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, so ist doch bis jetzt noch kein Weg bekannt geworden, um z. B. in gerichtlichen Fällen in den noch vorhandenen Resten von Medicamenten oder im Mageninhalt u. s. w. derartige Drastica, aus deren Gemengen gewöhnlich diese Art von Heilmitteln besteht, mit der bei derartigen Untersuchungen verlangten Schärfe nachzuweisen und von einander zu trennen. Bei Gelegenheit der Analyse mehrerer Geheimmittel habe ich durch eine Reihe von Versuchen einen Weg gefunden, auf dem man qualitativ, theilweise sogar quantitativ einige der ge-