

Rowan am 29. März Untersuchungen über die Bessemer-Flamme vor. Spectralanalytisch wurde nichts wesentlich Neues gefunden, dagegen scheinen Versuche „die Bessemer-Flammen in den einzelnen Momenten durch Combinationen verschieden gefärbter Gläser zu betrachten“ für practische Zwecke erfolgreich zu sein.

Rowan empfiehlt die Vereinigung von drei Gläsern; die beiden äußeren ultramarinblau, das mittlere dunkelgelb. Eine einfache Vorrichtung erlaubt das eine blaue Glas beliebig zu entfernen. Das Chromopyrometer soll selbst in der Hand wenig Erfahrener die Beurtheilung der Bessemer-Flamme zu einer zuverlässigen machen.

Mittheilungen.

74. E. Winkelhofer: Ueber ein Mittel zur gänzlichen Beseitigung des Stosens siedender Flüssigkeiten.

Vor mehr als $1\frac{1}{2}$ Jahren brachte Dr. Pietro Pellogio*) eine Arbeit „über die Flüssigkeiten, welche beim Sieden stossen“. Er gelangte auf Umwegen zu einem Mittel, welches das Stossen aufheben soll. Es besteht in der Anwendung einer weiten Glasröhre, welche rechtwinklig gebogen, bis zur offenen Haarröhrchenspitze ausgezogen ist. Dieselbe reicht mit ihrem unteren, nicht ausgezogenen Ende bis nahe an den Bauch der Retorte, durch deren Tubulus sie eingeführt und lutirt ist. G. Hager**) fand dieses Mittel unzureichend. Nach kurzer Zeit trat beim Kochen, wie unter den gewöhnlichen Umständen, Stossen ein. Est ist recht leicht erklärlich, daß dieses Mittel anfänglich ein leichteres Sieden verursacht, indem Gase, speciell Stickstoff und Sauerstoff der Luft, die dem Rohre vor seiner Anwendung angehaftet, so lange das Sieden erleichtern, als dieselben noch vorhanden sind. Darauf gründet sich die Anwendung von Glassplittern oder Platinstückchen, durch welche man denselben Zweck einfacher, aber ebenso unvollkommen erreicht.

Ich beschäftigte mich schon vor drei Jahren mit dem Studium des Siedverzuges und erwirkte als Frucht dieser Arbeit ein Privilegium auf einen Sicherheitsapparat gegen Dampfkesselexplosionen durch Siedverzug. Nach kurzer Unterbrechung meiner damaligen Arbeiten erschien Pellogio's Aufsatz und später die Berichtigung von Hager. Diese gab mir den Impuls, den Gegenstand durchzuarbeiten.

Zuerst wandte ich Methylalkohol zur Untersuchung an. Etwa drei Minuten kochte eine Quantität von 4 Unzen desselben ganz regel-

*) Fresenius Zeitschrift, VI. Jahrg., 4. Heft.

**) Pharmaceut. Centralhalle, Band 9, S. 105.

mässig, doch trat nach kurzer Zeit das Stofsen ein. An dem in die Flüssigkeit getauchten Thermometer konnte ich nur ganz geringe Temperaturschwankungen constatiren. Um Siedverzug von geringem Grade und kurzer Dauer nachzuweisen, bedarf man eines Thermometers, der bei einer verhältnissmässig grossen Kugel eine im Lichten sehr schwache Röhre besitzt, mit andern Worten, eines Thermometers von grosser Empfindlichkeit. Ueber ein solches kann ich leider nicht verfügen und mußte mich deshalb mit einem gewöhnlichen Instrumente begnügen. Mit Hilfe desselben konnte ich also nur eine zeitweilige Steigerung der Temperatur um drei Grade über dem Siedpunkte des Methylalkohols beobachten und es genügte, um in dieser Steigerung Siedverzug zu erkennen. Nachdem ich mir diese Ueberzeugung verschafft, lag es sehr nahe, mit dem elektrischen Strom zu operiren, um dadurch Gasentwicklung in der Flüssigkeit hervorzu- bringen. Doch war ich, wie vorauszusehen, mit einem Bunsen'schen Elemente nicht im Stande, eine Gasentwicklung herzustellen. Erst als ich die Flüssigkeit durch Salmiak leitend gemacht, trat Gasentwicklung ein und ich hatte das Vergnügen, den energischen Einfluß derselben auf den siedenden Methylalkohol zu erfahren. Das Sieden erfolgte mit solcher Heftigkeit, daß der grössere Theil des Kolbeninhaltes, von den Dämpfen mitgerissen, aus dem Kolben geworfen wurde. Wurde die Flüssigkeit auf einige Grade unter dem Siedpunkte abkühlen gelassen, dann von Neuem die Kette geschlossen und wieder erhitzt, so trat ein regelmässiges Kochen ein. Der Dampf bildete sich an den Polen in Form kleiner, fast gleich grosser Bläschen, deren Anzahl mit der Stärke der Flamme wuchs. Nachdem ich auf diese Weise festgestellt, daß durch das Einschalten der Flüssigkeit in den elektrischen Strom das Stofsen vollkommen beseitigt wird, war es meine Sorge, den elektrischen Strom auf eine einfache handliche Art einzuführen. Für Methylalkohol bediente ich mich zweier Kupferdrähte; beide waren an ihrem Ende zu einem 2 Cm. langen Häckchen umgebogen, welches am Amboss ausgeplättet wurde. Der zweite Draht wurde, um dieselben isolirt einführen zu können, in ein schwaches Glasrohr gebracht und schliesslich derart mit Hilfe von schwachem Platin- oder Kupferdraht an dem ersten unverrückbar befestigt, daß die glatten Enden der Drähte einander ganz nahe gegenüber und parallel standen, ohne sich jedoch zu berühren. Senkt man diese einfache Vorrichtung in eine Flüssigkeit ein, so daß die glatten Häckchen dem Boden des Gefäßes recht nahe kommen, während das andere Ende ausserhalb des Gefäßes liegt und mit den Leitungsdrähten einer galvanischen Kette verbunden wird, so tritt, wenn die Flüssigkeit leitend ist, Gasentwicklung ein, die, so lange sie andauert, das Stofsen der siedenden Flüssigkeit völlig verhindert. Für Schwefelsäure sind statt der Kupferdrähte natürlich Platindrähte zu nehmen: doch hat

man wegen des grossen Leitungswiderstandes starke Drähte zu wählen. Es ist nicht nothwendig, das untere Ende derselben auszuplätten; es genügt, den einen Draht zu einer kurzen federkielstarken Spirale zu drehen und in diese den zweiten Draht zu stecken. Selbstverständlich dürfen sich auch hier die Drähte nicht berühren. Man verschafft sich davon ganz rasch die Ueberzeugung, indem man, während der genügend starke Strom durchgeht, das Ende in angesäuertes Wasser steckt.

Was die Stärke des zur Verhinderung des Stofsens nöthigen Stromes anbelangt, so richtet sich dieselbe nach der Leitungsfähigkeit der betreffenden Flüssigkeit, doch reicht man mit einem Bunsen'schen Elemente gewöhnlicher Grösse in den meisten Fällen aus.

Um sich von der überraschenden Wirkung der durch den elektrischen Strom bewirkten Gasentwicklung in siedenden Flüssigkeiten leicht zu überzeugen, ist es am besten, eine verdünnte wässerige Lösung von Schwefelammonium mit einem Ueberschusse von Salzsäure zu versetzen, um mit dieser Flüssigkeit den Versuch vorzunehmen. Jeder Analytiker kommt häufig in die Lage, Flüssigkeiten ähnlicher Art, um Schwefelwasserstoff zu vertreiben, längere Zeit kochen zu müssen. Namentlich in nicht genug geräumigen Gefässen gestaltet sich das Stossen derart unangenehm, das die Flüssigkeit aus dem Gefässe geworfen wird. Wenn man nun in dieser Flüssigkeit während des Stofsens Wasserzersetzung eintreten lässt, so wird für 1 oder 2 Sekunden das Sieden explosionsartig, mildert sich dann aber, um einer regelmässigen Dampfbildung Platz zu machen. Ein in die Flüssigkeit eingebrachter Thermometer zeigt constant den Siedepunkt derselben, ohne, wie dieses in stossenden Flüssigkeiten der Fall ist, während der Ruhe in der Flüssigkeit höher zu steigen, um beim nächsten Stofs, bei wiedereintretendem Sieden zu fallen.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Flüssigkeiten: Methylalkohol, Schwefelsäure, alkoholische Lösung von Eisenvitriol, in welcher durch die Einwirkung der Luft sich basische Eisenoxydsalze ausgeschieden; alkoholische Kalilösung, Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure mit einer geringen Menge von schwefelsauren Bleioxyd versetzt und endlich die oben genannte Flüssigkeit, die man durch Zersetzung einer verdünnten wässrigen Lösung von Schwefelammonium mit überschüssiger Salzsäure erhält. Wie gesagt, hat man nichtleitende Flüssigkeiten durch zweckmässige Mittel leitend zu machen. Das gilt namentlich für Methylalkohol. Für concentrirte Schwefelsäure genügt ein schwächerer Strom, ebenso für Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure. Der bei der Darstellung von reinem Eisenvitriol, durch Fällung des unreinen, oxydhaltigen, aus der heiss gesättigten Lösung entfallende Alkohol braucht, um durch Destillation wieder gewonnen zu werden, nicht mehr leitend gemacht zu werden, da dieses die darin

gelöste geringe Menge von Eisenoxydul und Oxydsalz schon thut Namentlich für Alkoholwiedergewinnung aus verschiedenen Rückständen ist das angegebene Mittel zur Verhinderung des StofSENS sehr zu empfehlen, da derlei gemengte Rückstände während des Kochens Pulver ausscheiden, die StofSEN in hohem Grade erzeugen und die Operation unangenehm, wenn nicht gefährlich machen.

Brünn, Laboratorium des k. k. technischen Instituts, den 30. April 1869.

75. H. Wichelhaus: Die Hypothesen über die Constitution des Benzols.

Kekulé hat in seinen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ zwei Hypothesen über die Constitution des Benzols aufgestellt*), von denen die eine sehr allgemein als wahrscheinlich angenommen worden ist.

Der mächtige Impuls, der in den theoretischen Entwicklungen jener Abhandlung lag, hat eine Fülle von Arbeiten hervorgerufen, deren Ergebnisse einerseits die Grundzüge der Kekulé'schen Anschauung immer wieder bestätigt haben, die andererseits vielleicht eine kleine Concession nöthig machen werden.

Zu den Grundzügen der in Rede stehenden Theorie gehört die in der Constitution des Benzols C_6H_6 begründete Möglichkeit von mindestens drei Isomerie-Fällen bei den Substitutionsproducten der allgemeinen Formel C_6H_4AB . Ich kann daher den Vorschlägen, die mein Freund, Hr. A. Ladenburg, in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 141) gemacht hat, nicht beistimmen.

Ladenburg hat mit den drei Zeichnungen (Fig. 2, 3 und 4) „nicht drei Formeln geben wollen, sondern nur eine einzige, die in verschiedenen Stellungen gezeichnet und so beziffert ist, daß die Uebereinstimmung klar hervortritt“**). Es ist also nur nöthig eine der Zeichnungen zu besprechen, und ich wähle die mittlere (Fig. 3) weil in derselben die Form des gezeichneten Körpers am leichtesten erkennbar ist.

Nach dieser Vorstellung ist das Benzol einem dreikantigen Prisma vergleichbar, an dessen sechs Ecken sich die wechselseitig, in durch die Kanten angedeuteter Weise, verbundenen sechs Gruppen CH befinden.

Nun ist aber in einem dreikantigen Prisma jede Ecke mit drei anderen durch die Kanten in völlig gleicher Weise, nämlich direct,

*) Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVII, S. 158 ff.

**) Privat-Mittheilung.