

67. F. Wibel: Die Ursache des Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen.

(Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Hamburg, VI.)

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nachdem in neuerer und neuester Zeit durch Kersten, Lange, Stein und namentlich R. Blochmann (Ann. Chem. Pharm., Bd. 168 und 173) die Theorie der Flamme wiederholt und gründlich zur Sprache gebracht worden, ohne aber eine entscheidende Aufklärung über die Hauptfragen geliefert zu haben, dürften vielleicht nachfolgende Beobachtungen und Versuche von Interesse sein, welche ich betreffs der s. Z. von K. Knapp (Journ. f. pract. Chem. N. F. I., S. 428) zuerst entdeckten Entleuchtung von Gasflammen durch andere indifferente Gase angestellt habe.

Knapp hat bekanntlich erwiesen, dass Stickstoff, Salzsäure und Kohlensäure die gewöhnliche, leuchtende Gasflamme ebenso entleuchten, wie die Luft im Bunsen'schen Brenner. R. Blochmann hat dies auch für Kohlenoxyd und Wasserstoff bestätigt gefunden, und Herr Sandow¹⁾ dahier zeigte, dass auch Wasserdampf dasselbe bewirke.

Die Tragweite dieser merkwürdigen Entdeckung offenbarte sich bald; denn es schien damit die ältere Erklärung der Entleuchtung im Bunsen'schen Brenner, wonach die gesteigerte Oxydation durch die eingeführte Luft die eigentliche Ursache sei, vollständig beseitigt. In naheliegender Rückwirkung wurde nun auch die Davy'sche Anschauung über das Leuchten der Flamme, dass dasselbe nämlich durch Glühen des ausgeschiedenen Kohlenstoffs bedingt sei, in's Wanken gebracht, zumal gleichzeitig bereits durch die interessanten Untersuchungen Frankland's und Tyndall's bedenkliche Zweifel gegen dieselbe entstanden waren.

Die Knapp'schen Beobachtungen haben eine verschiedene Deutung erfahren. Die Einen, und darunter Knapp selbst, erkennen in ihnen eine einfache Bestätigung der Frankland'schen Hypothese, dass das Leuchten von dem Dichtigkeitszustande der betr. Gase resp. also von den Druckverhältnissen in der Flamme abhängt. Die Anderen, wie z. B. auch Blochmann, sehen die Verdünnung nur insofern als Ursache der Entleuchtung an, als eben auf der Flächeneinheit der entleuchteten Flamme eine relativ geringere Menge brennbarer Bestandtheile zur Verbrennung gelangt, d. h. also ein relativer Ueberschuss des von aussen zutretenden Sauerstoffgases besteht. In der Bunsen'schen Flamme werde diese Verdünnung ausser durch den Stickstoff der Luft auch durch die in der inneren Verbrennungszone gebildeten Kohlenoxyd- und Wassergase bewerkstelligt. Im Wesent-

¹⁾ In einer Mittheilung im hiesigen Naturwissenschaftl. Verein.

lichen nähert sich offenbar die letztere Erklärung der früheren „Oxydationstheorie.“

Von dem Gedanken ausgehend, dass für die Vorgänge im Innern einer Flamme jedenfalls auch die Temperatur derselben von bedeutendem Einflusse sei, und dass bei der Entleuchtung nach obigen Versuchen zweifellos eine starke Abkühlung resp. Wärmebindung durch das indifferente Gas einträte, auf welche bisher noch wenig experimentelle Rücksicht genommen, gelangte ich zu nachstehenden Beobachtungen. Dieselben zeigen, dass es durch eine einfache Erhitzung der Brennröhre möglich ist, die nach Knapp entleuchteten Flammen sofort wieder leuchtend zu machen: Da man somit einerseits das Mittel zur Entleuchtung einer leuchtenden, andererseits dasjenige zum Leuchtendmachen einer entleuchteten Flamme kennt, so dürfte wohl gerade diese Wahrnehmung sehr fruchtbar für die endliche Aufklärung dieses Theiles der „Theorie der Flamme“ werden können.

Am einfachsten und besten arbeitet man in folgender Weise. Auf einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, dessen Luftkanäle am Fusse bis auf einen geschlossen sind, durch welchen man mittelst einer angelötheten Röhre das entleuchtende Gas einführt, schiebt man eine etwa 8—10 Ctm. lange Röhre von Platin, die man am zweckmässigsten durch spiralisches Zusammenrollen eines dünnen Blechstreifens herstellt. Alsdann erzeugt man die gewöhnliche, leuchtende Gasflamme von mässiger Höhe, leitet das indifferente Gas zu, bis eben die völlige Entleuchtung der ersteren erfolgt, und erhitzt nun die Platinröhre von Aussen durch zwei gut nichtleuchtend brennbare, horizontalgestellte Bunsen'sche Flammen in diametraler Lage, um eine allseitig gleichmässige Erwärmung der Röhre zu ermöglichen. Man bemerkt dann alsbald das Entstehen und Wachsen eines leuchtenden Kegels im Innern der Flamme, welcher ebenso bei Wegnahme der äusseren Brenner allmählig wieder verschwindet.

In dieser Art habe ich mit Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff¹⁾ in allen denkbaren Modificationen gearbeitet und stets dasselbe Resultat erhalten. Ja, auch an der gewöhnlichen Bunsen'schen Flamme, also bei der Entleuchtung mit Luft, lässt sich die Erscheinung sofort hervorrufen, wenn man die Platinröhre in die Brennermündung steckt und erhitzt. Es bedarf übrigens kaum der Bemerkung, dass das Platin selbst von keinerlei wesentlicher Bedeutung für den Erfolg ist; an einem Brenner mit eingesetztem Eisenrohr erhält man alles

¹⁾ Mit Wasserstoff ist wegen der Grösse der entstehenden Flamme die Beobachtung erschwert.

ebenso, nur muss man wegen der grösseren specifischen Wärme des Eisens stärker erhitzen¹⁾).

Im Allgemeinen wird keine sehr starke Erhitzung erfordert; je genauer das oben berührte Mischungsverhältniss der beiden Gase eingehalten wird, desto schöner, schneller und bei desto geringerer Temperatur der Röhre tritt das Leuchten ein. In keinem Falle schlägt die Flamme zurück und ihr Charakter ist vollständig der der gewöhnlichen leuchtenden. Sie erscheint als glänzender Kegel zwischen dem innersten dunkeln Theil und der äusseren röthlichblauen Verbrennungszone, giebt Russ und im Spectroskop ein continuirliches Spectrum. Im Innern der erhitzten Brennröhre finden bei Kohlen säure und Stickstoff (namentlich wenn letzterer ganz frei von Sauerstoff ist) nur geringfügige Zersetzungen statt, was durch äusserst geringe Kohlenabscheidung und auch durch Prüfung der aus der Brennermündung durch Aspiration gewonnenen Gase erwiesen wird. Bei den Versuchen mit Luft (gewöhnl. Bunsen'scher Brenner) und Wasserdampf zeigt sich etwas mehr Kohlenabsatz und die aspirirten Gase offenbaren durch ihren Gehalt an Wasser und Kohlensäure, sowie durch Leuchten bei gewöhnlicher Verbrennung eine stattgehabte theilweise Umsetzung²⁾).

Auf Grund aller dieser Thatsachen verliert zunächst die Annahme ihren Halt, dass bei dem Wiederleuchtendmachen der entleuchteten Flamme im Sinne meiner Versuche ein chemischer Process eine Hauptrolle spiele, indem etwa innerhalb der erhitzten Röhre gewissermaassen das entleuchtende Gas entfernt (d. h. in irgend welche chemische Verbindung übergeführt), und dadurch natürlich die Flamme wieder leuchtend würde.

Eine andere Deutung, welche die Blochmann'sche Auffassung hervorzurufen geeignet ist, habe ich ebenfalls direct geprüft. Man könnte nämlich glauben, dass die von den beiden zur Erhitzung der Röhre dienenden Brenner aufsteigenden Flammengase die Hauptflamme wie mit einem Mantel umgeben, dadurch den Luftzutritt von aussen beeinträchtigen und so das Leuchtendwerden bedingen. Bringt man jedoch an die Brennermündung ein grosses Stück Eisenblech mit einem Loche, durch welches die Röhre dichtschiessend eben heraustritt, so können die Gase der unteren Flamme gar nicht an die obere Hauptflamme gelangen und dennoch erscheint das Leuchten wie früher.

Gelegentlich dieser Prüfung hat sich zugleich ein noch viel einfacheres Mittel gezeigt, die durch CO_2 z. B. entleuchtete Flamme

¹⁾ Die gewöhnlichen Messingröhren sind untauglich wegen der starken Kupferfärbung der Flamme.

²⁾ Hiermit wird auch zusammenhängen, dass eine mit Luft entleuchtete Flamme nicht unter allen Umständen wieder leuchtend gemacht werden kann, sondern wie es scheint, nur bei ganz bestimmtem Mischungsverhältniss der beiden Gase.

durch Erhitzen wieder zum Leuchten zu bringen. Nähert man nämlich zwei gute Bunsen'sche Brenner dem äusseren Mantel einer solchen bis zur Berührung, so sieht man in derselben sofort die Entstehung eines leuchtenden Kegels, der freilich bei Entfernung der Lampen sehr schnell wieder verschwindet.

Um nicht den Raum einer kurzen Mittheilung allzusehr zu überschreiten, sei es mir zum Schluss gestattet, diejenigen Schlussfolgerungen andeutungsweise zusammenzustellen, welche ich aus meinen bisherigen Versuchen ziehen zu dürfen glaube und hiermit dem Urtheil der Fachgenossen unterbreite.

1. Das Entleuchten der Flammen nach Knapp kann nicht in einer Verdünnung der Gase, weder im Sinne Frankland's noch Blochmann's, begründet sein, denn in obigen Versuchen wäre eine solche Verdünnung durch das Erhitzen jedenfalls noch gesteigert, und dennoch ist ein Leuchten eingetreten.
2. Dieses Entleuchten in den Knapp'schen Versuchen wie bei dem einfachen Bunsen'schen Brenner beruht vielmehr auf der Abkühlung des Flammeninneren durch die eintretenden Gase. Erhitzt man letztere, so werden die Flammen leuchtend.

Eine höchst bemerkenswerthe Stütze für diese zwei Punkte finde ich ferner in dem eigenthümlichen Verhalten der Flamme aus Leuchtgas und Sauerstoff. Einerseits ist sie äusserst schwer, nur bei sehr starkem Sauerstoffgasstrom und mit Anwendung eines abkühlenden Drahtnetzes, zu entleuchten und andererseits bietet sie bei geeigneter Vorrichtung gerade eine intensive Lichtquelle. Beides beweist doch wohl, dass bei der Entleuchtung weder Verdünnung noch Oxydation ursächlich wirksam sein können.

3. Das Leuchten einer Flamme aus kohlenstoffhaltigen Materialien ist daher *ceteris paribus* abhängig von der im Inneren herrschenden Temperatur, welche diejenigen chemischen Zersetzungs- und Verbindungsprocesse ermöglicht, aus denen der eigentlich leuchtende Körper hervorgeht.
4. Bei einem gewöhnlichen Leuchtmaterial, das eben seiner Constitution gemäss derartige Processe gestattet und also überhaupt leuchten kann, wird das Leuchten dadurch hervorgeufen, dass die von unten aufsteigenden mehr oder minder kalten Gase und Dämpfe durch die in der äusseren Verbrennungszone erzeugte Wärme hinreichend erhitzt werden, um jene Umgestaltung zu erleiden.

Einfache und sprechende Beispiele einer solchen inneren Erhitzung der Flamme sind z. B. die Flammen des Arsen- und Antimonwasserstoff's, in deren dunkelern Theile bekanntlich

die Dämpfe selbst bereits in Metall und Wasserstoff zer­setzt sind.

Auch die noch von Blochmann als „unerklärlich“ be­zeichnete Aethylenflamme z. B. dürfte in dieser Weise leicht und gut erklärt sein.

5. Die Hauptstreitfrage, ob in unseren gewöhnlichen Leuchtflam­men Kohlenstoff (Davy) oder dichte Kohlenwasserstoffe (Frank­land) die eigentlich leuchtenden Körper seien, wird zwar durch vorstehende Punkte nicht berührt; allein offenbar können die Knapp'schen Versuche nun nicht mehr als directe Belege gegen die Davy'sche Hypothese geltend gemacht werden, da es sich ja auch bei der Bunsen'schen Flamme gar nicht mehr um eine Entleuchtung durch Oxydation handelt.

Hamburg. Chem. Laboratorium, Februar 1875.

68. Hermann Heyne: Einwirkung der Salzsäure auf Ketone und Bildung des Triphenylbenzols.

(Eingegangen am 22. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei einigen Versuchen das Triphenylbenzol nach der von Eng­ler und Berthold mitgetheilten Methode ¹⁾ durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf Acetophenon darzustellen, habe ich Beobach­ tungen gemacht, welche die wasserabspaltende Wirkung der Salzsäure auf Ketone wesentlich anders als bisher auffassen lassen. Wie in derselben Mittheilung bemerkt wurde, färbt und erhitzt sich das Aceto­ phenon während des Einleitens der Salzsäure. Es sind dies Erschei­ nungen die einer Absorption gewöhnlich nicht eigen sind; und beob­ achtet man ferner die energische Aufnahme der Salzsäure vom Aceto­ phenon, so kann man leicht zu der Vermuthung kommen, dass die­ ser Vorgang von einer Reaction begleitet sei, wie eine directe Was­ serspaltung gewöhnlich auch angenommen wurde und in der Bildung von Condensationsprodukten Bestätigung zu finden schien.

Ich habe mich indess überzeugt, dass ein nur bis zur Sättigung mit HCl behandeltes Acetophenon unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsprodukte zer­ fällt. Bei der Destillation des noch rothgefärbten Einwirkungspro­ duktes, welches eben nur den Sättigungsgrad erreicht hatte, zeigte sich nur Acetophenon und Salzsäure, selbst auch dann, als ein meh­ rere Tage gestandenes Produkt destillirt wurde. — Die zu Irrthümern verleitende, auffallende Eigenschaft des Acetophenons, nach dieser Operation leichter als sonst zu krystallisiren, rührt von der Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte VII, 1123.