

	$2 \text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$	$\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$
p	$= 31.9 \text{ mm}$	520.0 mm
$\frac{dp}{dt}$	$= 1.95 -$	$30.0 -$
woraus Q	$= 9.8 \text{ Cal.}$	9.3 Cal.

Nach Isambert (*Compt. rend.* 86, 969) ist aber calorimetrisch gemessen:

$$Q \text{ für } 1 \text{NH}_3 = 11.6 \text{ Cal.} \quad 9.5 \text{ Cal.}$$

Bei der ammoniakreicheren Verbindung, $\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$, ist auch hier die Uebereinstimmung gut, bei der anderen jedoch ist durch irgend einen störenden Umstand eine grössere Differenz hervorgebracht, die wohl spätere Versuche beseitigen werden.

Ich habe mir erlaubt, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen wiederholt auf die Beziehungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu den chemischen Erscheinungen zu lenken, weil ich dieselben von hervorragender Bedeutung für die Thermochemie halte. Wenn es einmal gelungen ist, an der Hand des eingangs erwähnten Satzes die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes näher kennen zu lernen, dann wird man auch besser verstehen, welche Bedingungen den Verlauf einer chemischen Reaktion regeln. Dass die heute beliebte, einseitige und willkürliche Berücksichtigung der auftretenden Wärmemengen nicht zu diesem Ziele führt, dürfte theoretisch wie thatsächlich bereits entschieden sein.

Heidelberg, Mai 1881.

229. K. Heumann: Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Das letzte Heft der Annalen der Chemie ¹⁾ enthält eine längere Abhandlung des Hrn. R. Blochmann über „die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brennerröhre“, ein Thema, dass ich u. A. vor 5 Jahren gelegentlich einer grösseren Arbeit über die Theorie der Leuchtflammen ebenfalls besprochen hatte ²⁾.

Aus dem durch die Ueberschrift der Blochmann'schen Arbeit angedeuteten Versuch hatte Wibel die Folgerung gezogen, dass die Entleuchtung durch Luft nur eine Folge der Abkühlung sei; ich aber wies diese Folgerung auf das Entschiedenste zurück, da es durchaus

¹⁾ Bd. 207, S. 167.

²⁾ Ann. Chem. Bd. 181, S. 129 ff.

unwahrscheinlich wäre, dass die Menge der eingesaugten Luft bei glühender Brennröhre noch ebenso gross sei als vorher, und auch noch andere Gründe z. B. chemische Veränderung der Kohlenwasserstoffe in Folge des Erhitzens mitwirken könnten. An den verschiedensten Stellen meiner citirten Abhandlung habe ich dem Wibel'schen Versuch jede Beweiskraft abgesprochen und befinde mich also in dieser Beziehung völlig mit der neueren Arbeit des Hrn. Blochmann in Uebereinstimmung. Das verschiedene Resultat, welches wir beim Erhitzen einer Platinröhre erhielten, aus der ein im Gasometer hergestelltes Gemisch aus Leuchtgas und Luft ausströmte, findet, wie Hr. Blochmann bereits anführt, seine Erklärung darin, dass er mit einem luftreicheren Gemisch arbeitete als ich.

Mir kam es damals durchaus nicht darauf an, die Vorgänge zu analysiren, welche sich in dem reichlichen Luftzutritt gestattenden Bunsen'schen Brenner abspielen, dessen Flamme ich „als das complicirteste und zum ersten Studium ungeeignetste Entleuchtungsbeispiel“ charakterisirte, sondern es handelte sich darum zunächst festzustellen durch welche Einzelursachen überhaupt Entleuchtung herbeigeführt werden kann. Durch präzise experimentelle Beweise, deren Gültigkeit bis jetzt noch Niemand bestritten hat, gelangte ich zu dem Schluss, dass als Entleuchtungsursachen sowohl die Wärmebindung, als die Verdünnung der Flammengase und die sofortige Oxydation des Kohlenstoffs zu wirken vermögen. Bei Entleuchtung durch Stickstoff, Kohlensäure etc. sind meiner Auffassung nach die beiden ersten Ursachen wirksam, bei Sauerstoff in erster Linie nur die letzte, bei Entleuchtung durch Luft alle drei Ursachen, da sowohl Stickstoff als Sauerstoff vorhanden sind.

Dem entgegen kommt Hr. Blochmann zu der Ansicht, es sei „die durch Luft entleuchtete Flamme nicht zur Gruppe der durch indifferente Gase entleuchteten Flammen zu rechnen, sondern ihr eine besondere Stellung einzuräumen, denn die Ursache für das Nichtleuchten ist hier lediglich die oxydirende Wirkung des beigemischten Sauerstoffs, dort Wärmebindung und Verdünnung“. Als Grund dafür, dass in der Bunsen'schen Flamme die beiden letzten Ursachen nicht thätig seien, führt Hr. Blochmann an, dass er im „Inneren“ der entleuchteten Flamme nicht mehr Stickstoff gefunden habe als Landolt (Habilitationsschrift Breslau 1856) im Inneren einer leuchtenden Gasflamme ¹⁾. Hr. Blochmann fährt dann fort: Was soll also Verdünnung, was Wärmebindung in der Flamme des Bunsen'schen Brenners bewirken, deren geringe Beweglichkeit, deren verkürzte

¹⁾ Abgesehen von der verschiedenen Qualität des verwendeten Leuchtgases scheint es mir doch zweifelhaft, ob man so ohne Weiteres das „Innere“ der Leuchtflamme mit dem „Inneren“ der eine völlig verschiedene Structur besitzenden Bunsen'schen Flamme vergleichen darf.

Gestalt, deren erhöhte Temperatur auf einen concentrirteren Verbrennungsprocess hindeuten?“

Hierauf ist Folgendes zu bemerken:

Das Leuchten einer Kohlenwasserstoffflamme ist an die Bedingung geknüpft, dass sich in derselben Kohlenstoff ausscheidet und zum starken Glühen erhitzt wird. Beide Wirkungen werden einzig durch die hohe Flammentemperatur herbeigeführt und jede Ursache, welche dieselbe steigert, vermehrt die Leuchtkraft, jede Ursache, welche die Flammentemperatur erniedrigt oder die Abscheidung des Kohlenstoffs aus anderen Gründen verhindert, wirkt entleuchtend.

Nach Hrn. Blochmann's eigenem Versuch besteht das im Bunsen'schen Brenner zur Verbrennung gelangende Gasgemisch aus 36.1 Vol. Leuchtgas und 63.9 Vol. Luft, d. i. 1 Vol. Gas auf 1.77 Vol. Luft. Letztere enthält aber circa 1.38 Vol. Stickstoff und nach Stein's Versuchen genügen schon 1.45 Vol. Stickstoff auf 1 Vol. Gas zur völligen Entleuchtung desselben. Allein der Stickstoffgehalt der vom Bunsen'schen Brenner eingesaugten Luft reicht also fast zur vollständigen Entleuchtung aus, eine Wirkung, welche der Sauerstoff noch ergänzt.

Da nun Hr. Blochmann in Uebereinstimmung mit mir die Entleuchtung durch Stickstoff, Kohlensäure etc. auf die Wärmebindung und die Verdünnung der Flammengase zurückführt; er auch wohl zugeben muss, dass der eintretende Stickstoff auf die diessmal sogar noch höhere Flammentemperatur erhitzt wird und die Flammengase verdünnt, gleichgültig ob ausser ihm noch Sauerstoff mit in die Flamme eindringt oder nicht, so wird die von mir seiner Zeit ausgesprochene Ansicht, dass bei der Entleuchtung durch Luft sowohl Wärmebindung, als Oxydation und Verdünnung gleichzeitig wirksam seien, wohl auch ferner ihre Gültigkeit behalten¹⁾.

Dass sich die Wärme entziehende Wirkung des Stickstoffs nicht direkt durch Erniedrigung der Flammentemperatur bemerkbar macht, hat seinen natürlichen Grund in der viel bedeutenderen Steigerung

¹⁾ Um auch noch den letzten Punkt zu berühren, in welchem Hr. Blochmann meine Anschauung nicht theilt, sei erwähnt, dass meiner gelegentlichen Aeußerung, die Flamme des aus Leuchtgas und Luft gebildeten Gemenges erhalte eine höhere Temperatur, wenn die Brennröhre zum starken Glühen erhitzt wird, von Hrn. Blochmann nicht beigestimmt wird. Er ist im Gegentheil der Ansicht die Flamme würde kälter, da die in derselben zur Verbrennung gelangenden Gase einen niedrigeren pyrometrischen Effect geben. Hiergegen ist jedoch festzuhalten, dass in beiden Fällen dieselben Verbrennungsendprodukte entstehen und dabei, gleichen Gasconsum vorausgesetzt, auch gleichviel Wärme erzeugt werden muss. Bei glühender Brennröhre wird ausserdem den Gasen von Aussen noch eine weitere erhebliche Wärmemenge zugeführt, welche, da sie nicht verloren gehen kann, sich direkt zu der durch die Verbrennung erzeugten Wärme addiren muss.

der Flammentemperatur, welche der mit eindringende Sauerstoff veranlasst. Ohne den Wärme bindenden Stickstoff würde die Flamme daher eine noch höhere Temperatur erreicht haben. Somit ist die durch Luft bewirkte Entleuchtung das Endresultat verschiedener, theils im nämlichen, theils im entgegengesetzten Sinne wirkender Ursachen.

Zürich, Mai 1881.

230. E. Erlenmeyer: Ueber das Verhalten einiger Phosphate gegen Ammoniumcitrat.

(Eingegangen am 26. Mai.)

Um die chemischen Vorgänge näher kennen zu lernen, welche bei der Einwirkung von Ammoniumcitrat auf die in Wasser unlöslichen Phosphate stattfinden, habe ich Hrn. C. Antz veranlasst, zunächst Versuche mit den Trimetallphosphaten von Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan vorzunehmen. Es haben sich dabei einige für die Untersuchung und Anwendung von phosphorsäurehaltigen Düngemitteln möglicherweise verwertbare Resultate ergeben, welche ich mir erlaube vorläufig kurz mitzuthellen.

Die reinen Phosphate wurden a) lufttrocken, b) bei 50° getrocknet, c) in geglühtem Zustand mit folgenden Flüssigkeiten behandelt:

1. Mit einer Lösung von krystallisirtem Diammoniumcitrat von 1.09 specifischem Gewicht.

2. Mit einer Lösung von Triammoniumcitrat von 1.09 specifischem Gewicht.

3. Mit einer gleichen Lösung, welche nach Petermann mit Ammoniak versetzt war.

4. Mit einer $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäurelösung nach dem Vorschlag von Tollens.

Die Flüssigkeiten 1—3 wurden in dem Verhältniss von 100 Lösung auf 1 Phosphat bei 35—38° C. eine Stunde einwirken gelassen. Von der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäurelösung liess man, wie Tollens vorschreibt, 400 ccm auf 1 g Phosphat bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Die als gelöst angegebenen Phosphorsäuremengen sind Procente der in dem Phosphat enthaltenen Menge von P_2O_5 . —