

## V. Nyanzaschwarz.

1. Diazotirung der Meldola'schen Base. Wie schon eingangs erwähnt, hat die Meldola'sche Base technische Verwendung seitens der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation gefunden, die ihre darüber gemachten Beobachtungen in den D.R.P. No. 80 421 und 72 393 bez. 72 394 niedergelegt hat.

8 k Diaminbase (Meldola's Base) von etwa 36,2 Proc. Trockengehalt = 2,9 k fest, werden mit heissem Wasser von etwa 50 bis 60° und 6 k Salzsäure von 12° Bé. (= 3 Mol. auf Trockensubstanz) mittels Rührwerk gelöst, so dass das Volumen etwa 240 l beträgt. 100 cc dieser Lösung wurden nach dem Filtriren mit 750 cc Wasser versetzt, 20 cc Salzsäure von 12° Bé. zugefügt und zur vollkommnen Diazotirung 0,375 g Nitrit verbraucht, was einem Gehalt von 1,43 Vol.-Proc. entspricht = 3,4 k Diaminbase. Inzwischen wurde die Gesamtlösung durch Nesselfilter filtrirt, wozu vielleicht 2 Stunden erforderlich sind. Der Rückstand wurde 2mal mittels 25 k heissem Wasser und 0,5 k Salzsäure ausgewaschen. Selbst nach 48stündigem Stehen erfolgt nur eine geringe Abscheidung. Zum Filtrat kommen jetzt 9 k Salzsäure (zusammen 16 k Salzsäure, entsprechend dem Verhältniss von 6 Mol.) und soviel Eis, dass die Temperatur auf 8 bis 10° sinkt; das Volumen beträgt jetzt 300 l. Die Diazotirung geschieht durch 3,76 k Nitritlösung von 25 Proc., mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Einlaufszeit beträgt 5 Min.

2. Combination mit  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure. Nach weiteren 5 bis 10 Min. wird die Diazoverbindung (es wird nur eine Amidogruppe diazotirt) innerhalb 10 bis 15 Min. in eine Lösung von 3,29 k Amidonaphtolsulfosäure G (47 k einer 7proc. Lösung mittels Tetrazodiphenyl- oder Toly bestimmt) und 7,4 k Soda, welche 5 Mol. Salzsäure von 12° Bé. äquivalent sind, eingelassen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird aufgekocht, wobei sich der Farbstoff in körniger, filtrirbarer Form abscheidet, der sofort abfiltrirt wird. Nach dem Pressen und Trocknen werden 6,3 k starke Farbe erhalten, welche mit 66 $\frac{2}{3}$  Proc. Glaubersalz abgeschwächt, als Nyanzaschwarz in den Handel kommen.

Charlottenburg.

## Über die Veränderlichkeit der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Von

R. Zaloziecki.

Bei der Untersuchung der Grubengase aus den Erdwachsgruben in Boryslaw und Dzwinacz, welche in Blechaspiratoren aufgefangen und transportirt wurden, habe ich mit der gewöhnlichen Methode der Absorption mittels rauchender Schwefelsäure entweder nur geringe Quantitäten ungesättigter Kohlenwasserstoffe festzustellen vermocht, oder aber ihre Abwesenheit constatirt. Indem ich jedoch das Verfahren der Probeentnahme der Gase dahin modificirt habe, dass die Gase in trockenem Zustande zur Untersuchung gelangten, was dadurch erreicht wurde, dass dickwandige Zweiliterflaschen an Ort und Stelle vollständig mit Gas gefüllt und mittels Kautschukstopfen gut verschlossen wurden, habe ich in derartig gesammelten Proben stets einige Procent ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bez. durch rauchende Schwefelsäure absorbirbarer Bestandtheile aufgedeckt. Bei diesen Analysen habe ich die Wahrnehmung gemacht, dass die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich vermindert, sobald die Gase längere Zeit in Berührung mit Wasser bleiben. Die am zweiten oder dritten Tag untersuchten Gasproben haben stets einen kleineren Gehalt ungesättigter Kohlenwasserstoffe aufgewiesen, wie die im trockenen Zustand ursprünglich analysirten und zwar voraussichtlich aus diesem Grunde, dass nach der Entnahme der zur ersten Analyse nothwendigen Gasmenge eine entsprechende Quantität Wasser hereingebracht wurde und die Gase dadurch mit Wasser aufbewahrt wurden.

Die Entleerung des Gases aus den Sammelflaschen habe ich derart vorgenommen, dass an die Stelle des Verschlussstopfens ein gleichartiger, mit zwei Bohrungen versehener Stopfen unter Wasser in den Flaschenhals eingeführt wurde. In den Bohrungen steckten zwei kurze Glasröhren, welche mittels Kautschukröhrchen einerseits mit einem mit Wasser gefüllten Druckgefäss, andererseits mit der Messbürette verbunden waren. Die Kautschuk- und Glasröhren habe ich vor der Einführung des Stopfens mit Wasser vollständig gefüllt und deren Enden mit Quetschhähnen abgeschlossen. Nach dem Öffnen der Hähne ergoss sich das Wasser aus dem Druckgefäss in die mit Gas gefüllte und unter Wasser umgestülpte Flasche und verdrängte dasselbe in die Messbürette. An die Stelle von Gas trat daher in die Gasaufbewahrungsflasche Wasser

und das so aufbewahrte Gas erlitt Veränderungen, denn die mit derselben Einrichtung am zweiten oder dritten Tag ausgeführte Analyse des Gases ergab eine Abnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Sämmtliche Gasanalysen wurden mit den Hempel'schen Apparaten nach dessen in der neuesten Auflage „Neue gasanalytische Methoden von Dr. Walther Hempel, Braunschweig 1890“ beschriebenen Methoden ausgeführt.

Zur Bekräftigung der Eingangs mitgetheilten Beobachtung theile ich 3 Gasanalysen aus Erdwachsgruben mit:

1. Grubengas aus der Erdwachsgrube I in Dzwiniacz (Bergbaurevier Stanislaw) hat bei der Analyse am 22. Januar 1896 folgende Resultate aufgewiesen:

Kohlensäure	0,6 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,0
Sauerstoff	13,4
Kohlenoxyd	0,6
Leichte Kohlenwasserstoffe	38,66
Stickstoff aus der Differenz	43,74

Analysirt am 23. Januar d. i. am anderen Tage nach 24stündigem Stehen mit Wasser war die Zusammensetzung die folgende:

Kohlensäure	0,6 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	1,2
Sauerstoff	13,0
Kohlenoxyd	0,6
Leichte Kohlenwasserstoffe	38,25
Stickstoff aus der Differenz	46,35

2. Grubengas aus dem Erdwachsachschacht IV in Dzwiniacz, aufgefangen im Horizontalstollen in 40 m Tiefe.

a) Analysirt am 23. März 1896 (trocken):

Kohlensäure	0,8 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	6,0
Sauerstoff	15,0
Kohlenoxyd	—
Leichte Kohlenwasserstoffe	23,0
Stickstoff aus der Differenz	55,2

b) Analysirt am 25. März 1896 (nach 2tägigem Stehen über Wasser):

Kohlensäure	0,6 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,6
Sauerstoff	13,8
Kohlenoxyd	—
Leichte Kohlenwasserstoffe	23,6
Stickstoff aus der Differenz	58,1

c) Analysirt am 30. März (nach 1 wöchentlichem Stehen über Wasser):

Kohlensäure	0,4 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	1,8
Kohlenoxyd	—
Sauerstoff	13,6
Leichte Kohlenwasserstoffe	24,0
Stickstoff aus der Differenz	60,2

3. Grubengas aus dem Erdwachsachschacht XVIII in Dzwiniacz aus 42 m Teufe.

a) Analysirt am 26. März 1896 (trocken):

Kohlensäure	3,0 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	2,2
Sauerstoff	15,6
Kohlenoxyd	—
Leichte Kohlenwasserstoffe	16,63
Stickstoff aus der Differenz	62,57

Ch. 96.

b) Analysirt am 31. März nach 5 tägigem Stehen über Wasser:

Kohlensäure	2,9 Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	1,8
Sauerstoff	15,8
Leichte Kohlenwasserstoffe	17,0
Kohlenoxyd	—
Stickstoff aus der Differenz	62,5

Aus diesen analytischen Zahlen folgt, dass die schweren oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe abnehmen, wenn das dieselben enthaltende Gas über Wasser aufbewahrt wird; diese Resultate beweisen daher, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich in Gegenwart von Wasser verändern, und dass diese Veränderung, wie man besonders aus den ersten zwei Beispielen entnehmen kann, in einem bedeutenden Grade vor sich geht. An diesen Beispielen lässt sich nur die allgemeine Tendenz der Veränderlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe zeigen, es ist jedoch unmöglich, die Art der Veränderung, ihre Bedingungen und das Endergebniss zu erfassen.

In einer vorläufigen Annahme sind folgende Eventualitäten möglich:

1. Die schweren Kohlenwasserstoffe können in einem höheren Grade in Wasser löslich sein als andere Gasbestandtheile.

2. Die schweren Kohlenwasserstoffe können Wasser anaddiren infolge ihres ungesättigten Charakters.

3. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können der Oxydation anheimfallen.

4. Diese Kohlenwasserstoffe können andere Formen annehmen, d. i. in Modificationen übergehen, welche von den ursprünglichen verschieden sind und sich durch Unlöslichkeit in rauchender Schwefelsäure auszeichnen.

5. Die durch rauchende Schwefelsäure ursprünglich angezeigten Bestandtheile gehören nicht zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sind nicht der Äthylenreihe, wie es speciell bei der Besprechung des mit rauchender Schwefelsäure aus Erdgasen extrahirten Antheiles stets angenommen wird, angehörig.

Die erste und die letzten Annahmen reichen aus dem Bereiche der Wahrscheinlichkeit heraus, erstere aus dem Grunde, dass der Absorptionscoefficient für Äthylen nach Bunsen

$$c = 0,25629 - 0,0091363 t + 0,000188108 t^2$$

und für Propylen<sup>1)</sup>

$$c = 0,446506 - 0,022075 t + 0,0005388 t^2$$

bedeutend geringer ist als für Kohlensäure, welcher nach Bunsen und Pauli beträgt:

$$c = 1,7967 - 0,007761 t + 0,0016424 t^2,$$

und die von der Auflösung beeinflussten Veränderungen sich in erster Linie am Gehalt

<sup>1)</sup> Than, Ann. d. Ch. Ph. 123, 187.

der Kohlensäure und nicht der Kohlenwasserstoffe ausprägen würden; mit den letzten Eventualitäten kann nicht gerechnet werden, weil jedwede Hinweise darauf vorläufig fehlen. Es erübrigen daher die unter 2 und 3 angeführten Annahmen, welche mich zu weiteren Untersuchungen veranlassten.

Zu diesem Zwecke habe ich Versuche mit Äthylen angestellt, und wenn auch die weiter unten mitgetheilten Resultate derselben die fraglichen Erscheinungen nicht ganz aufgeklärt haben, so liessen dieselben mich doch zu sehr interessanten Beobachtungen kommen, welche eine Weiterverfolgung dieses Gegenstandes um so wünschenswerther machen.

Für meine Versuche habe ich nach der gewöhnlichen Methode durch Zersetzung von Alkohol mit conc. Schwefelsäure<sup>2)</sup> Äthylen bereitet und das entwickelte Gas absichtlich im rohen Zustande, ohne die Luft zu verdrängen und ohne vollständig mit Natronlauge zu waschen, in gläsernen Gasometern aufgefangen. Das Rohäthylen enthielt ausser Äthylen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff und Stickstoff als Luft beigemischt, war demnach einigermassen qualitativ den Grubengasen mit Ausnahme von Methan analog zusammengesetzt. Das bereitete Gas wurde erst im frischen Zustande untersucht, darauf nach längerem Stehen über Wasser im Gasometer oder nach Überführung in Flaschen (darinnen vor der Analyse stark mit Wasser geschüttelt), oder endlich wurde das Gas durch ein kleines mit Wasser gefülltes Schlangenrohr im langsamen Strome aus einem Gasometer in den anderen gedrückt.

Derart habe ich eine ganze Serie Versuche mit stets neu dargestelltem Gase ausgeführt und hierbei die Thatsache festgestellt, dass die Menge von Äthylen in den Gasen abnimmt, dass mithin dasselbe, oder richtiger gesagt, dieser Antheil des Gases, der durch rauchende Schwefelsäure absorbiert wird, der Veränderung unterworfen ist und dass diese Veränderung zweierlei Art ist, denn einmal nimmt die Menge des Äthylens ohne sichtbaren Grund ab, d. h. das Äthylen nimmt ab, ohne dass sich das Verhältniss der anderen Bestandtheile ändert, ein anderes Mal findet mit der Abnahme des Äthylens gleichzeitig eine Abnahme des Sauerstoffs und eine Zunahme der Kohlensäure statt, so dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass in diesen Fällen eine Oxydation des Äthylens zu Kohlensäure und Wasser Platz greift.

<sup>2)</sup> Bunte, Ann. Chem. Ph. 168, 64 und Erlenmeyer, das. 192, 144.

Die Resultate meiner Versuche, wie sie auf gasometrischem Wege zu Stande kamen, sind folgende:

1. Versuch. Rohäthylen analysirt im frischbereiteten Zustande am 27 März 1896.

Kohlensäure	7,6 Vol.-Proc.
Äthylen	66,6
Sauerstoff	4,8
Kohlenoxyd	3,8
Stickstoff aus der Differenz	17,2

Die berechnete Stickstoffmenge aus der Menge gefundenen Sauerstoffs 4,8 in dem Verhältnisse wie in der atmosphärischen Luft beträgt 18,0 Proc., ist deshalb mit der gefundenen aus der Analyse (17,2 Proc.) übereinstimmend und kann als Beweis betrachtet werden, dass das untersuchte Gas keine fremdartigen Bestandtheile enthielt.

Das obige Gas wurde in einer Flasche aufbewahrt und am 2. April analysirt mit dem Ergebnisse:

Kohlensäure	5,8 Vol. Proc.
Äthylen	61,82
Sauerstoff	4,6
Kohlenoxyd	3,3
Differenz	24,48

Die Differenz ist grösser als die aus 4,6 Proc. Sauerstoff berechnete nach dem Luftverhältnisse Stickstoffmenge, welche 17,3 Proc. beträgt. Es erübrigt daher ein Überschuss von 7,18 Proc., und die Differenz der Äthylenmenge gegen die frühere Analyse beträgt ohne Berücksichtigung der procentuellen Verschiebung 4,78 Proc.

2. Versuch. Rohäthylen analysirt im frischen Zustande am 31. März Vormittag.

Kohlensäure	6,6 Vol.-Proc.
Äthylen	60,3
Sauerstoff	6,7
Kohlenoxyd	1,4
Stickstoff aus der Differenz	26,2

Der aus dem Luftverhältnisse entsprechend 6,7 Proc. Sauerstoff berechnete Stickstoff ist 25,2, es ergibt sich daher gegen den aus der Analyse entfallenden Betrag 26,2 eine Differenz von 1 Proc., welche den bei derartigen Gasanalysen unterlaufenden Fehlerquellen zugeschrieben werden kann.

Obiges Gas wurde nach Überführung in eine Flasche mit Wasser geschüttelt und am selben Tage um 5 Uhr Nachmittag abermals analysirt mit dem Ergebnisse

Kohlensäure	6,5 Vol.-Proc.
Äthylen	57,8
Sauerstoff	6,7
Kohlenoxyd	1,2
Differenz	27,8
(Stickstoff berechnet)	25,2)

Dasselbe Gas analysirt am folgenden Tage ergab:

Kohlensäure	6,2 Vol.-Proc.
Äthylen	57,0
Sauerstoff	6,6

Kohlenoxyd	1,2 Vol.-Proc.
Differenz	29,0
(Stickstoff berechnet	21,7)

Die Analyse desselben Gases am 9. April 1896 hat ergeben:

Kohlensäure	4,8 Vol.-Proc.
Äthylen	54,2
Sauerstoff	6,5
Kohlenoxyd	1,2
Differenz	33,3
(Stickstoff berechnet	24,2)

Das Gas ist von der ersten Analyse bis zur letzten im Gasometer verschlossen über Wasser gestanden und wurde zu jeder Analyse das nothwendige Quantum direct entnommen mit Ausnahme der zweiten Analyse, bei der eine gewisse Menge vorher in eine Zweiliterflasche abgelassen worden ist. Aus den Analysen ergeben sich für den nicht absorbirten Rest Zahlen, welche mit der berechneten Stickstoffmenge, selbst wenn man diese auf das ursprüngliche Luftvolum, unter Berücksichtigung des procentuellen Zuwachses infolge der Kohlensäureabsorption bezieht, nicht stimmen und um so erheblicher wird diese Differenz im Plus, je länger das Gas über Wasser aufbewahrt wurde.

3. Versuch. Rohäthylen analysirt am zweiten Tag nach seiner Darstellung am 9. April 1896. Zusammensetzung:

Kohlensäure	6,2 Vol.-Proc.
Äthylen	59,0
Sauerstoff	5,0
Kohlenoxyd	6,2
Differenz	23,6

Die Stickstoffmenge berechnet sich aus dem gefundenen Sauerstoff zu 18,8 Proc., es trat daher in dem einen Tage, welcher zwischen der Erzeugung und Analyse des Gases lag, eine Differenz von 5,2 Proc. gegen die Zahl, welche aus der Analyse als unab-sorbirbarer Bestandtheil des Gases gefunden wurde.

Dasselbe Gas analysirt am 10. April hat ergeben:

Kohlensäure	9,0 Vol.-Proc.
Äthylen	54,1
Sauerstoff	2,7
Kohlenoxyd	7,0
Differenz	26,2

In diesem Falle fand eine Oxydation des Äthylens statt, wie das zweifelsohne aus dem Zuwachs von Kohlensäure und der Abnahme des Sauerstoffs bewiesen wird; die Abnahme von Äthylen kann nur indirect zum Beweise herbeigezogen werden, nachdem dieselbe auch ohne diese Erscheinung, wie aus den vorigen Beispielen erhellt, stattfinden kann.

Die Analyse desselben Gases am 15. April führte zu folgender Zusammen-setzung:

Kohlensäure	8,4 Vol.-Proc.
Äthylen	47,6
Sauerstoff	2,0
Kohlenoxyd	7,0
Differenz	35,0

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die Oxydation fortgesetzt wurde (Abnahme von 0,7 Proc. Sauerstoff), wenn auch ein Theil Kohlensäure vom Wasser absorbirt wurde. Die Abnahme von Äthylen ist sehr bedeutend, beinahe 7 Proc. gegen die frühere Analyse und kann durch Oxydation entsprechend dem Verbrauch von 0,7 Proc. Sauerstoff nicht gedeutet werden.

4. Versuch. Rohäthylen, analysirt im frisch bereiteten Zustande, nach Beendigung der Gasentwicklung am 11. April, hatte die Zusammensetzung:

Kohlensäure	6,8 Vol.-Proc.
Äthylen	54,4
Sauerstoff	7,6
Kohlenoxyd	3,0
Stickstoff aus der Differenz	28,2

Die berechnete Stickstoffmenge entsprechend 7,6 Proc. gefundenen Sauerstoffs beträgt 28,6 Proc., stimmt deshalb mit dem aus der Analyse entfallenden Betrag 28,2 Proc. sehr gut überein und weist darauf hin, dass das untersuchte Gas keine anderen Bestandtheile enthalten konnte. Das im Gasometer aufbewahrte Gas hat bei der Analyse am 13. April folgende Ergebnisse geliefert:

Kohlensäure	6,4 Vol.-Proc.
Äthylen	45,0
Sauerstoff	7,8
Kohlenoxyd	3,2
Differenz	37,6
(Stickstoff berechnet	29,2)

Das Gas hat sich demnach als stark veränderlich erwiesen, denn ohne Verschiebung der anderen Bestandtheile fand eine Abnahme von Äthylen innerhalb 2 Tagen um 9,6 Proc. statt; diese Veränderung trat ohne jedwedes Hinzuthun ein, denn das Gas stand ruhig im gläsernen Gasometer über Wasser und wurde nur vor der Probenahme für die Analyse durch Rütteln des Gasometers gemischt.

In weiteren Versuchen habe ich das Roh-äthylen durch Wasser im langamen Strome durchgeleitet, indem dasselbe durch Wasser aus einem Gasometer in einen anderen nach und nach verdrängt wurde.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Äthylen direct Wasserbestandtheile anzuad-diren vermag, habe ich ein kleines Schlan-genrohr, wie es in der Elementaranalyse als Absorptionsgefäß für Kohlensäure dient, mit ausgekochtem, destillirtem Wasser gefüllt, in ein weiteres, mit Wasser gefülltes und auf 50° erwärmtes Gefäß gestellt und mit den Gasometern mittels Gummiröhrchen so

verbunden, dass das Gas durch das Schlangenrohr aus einem Gasometer in den anderen übertreten musste. Vor der Zusammenstellung sind die Verbindungsstücke mit Wasser gefüllt worden und ebenso war das Schlangenrohr ganz mit Wasser erfüllt und der Gasstand im ersten Gasometer gemessen, nachdem derselbe unter einen bestimmten Druck gestellt wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde der Gasstand im anderen Gasometer bei demselben Drucke gemessen. In sehr langsamem Strome habe ich 8 l des Gases aus einem Gasometer in den anderen gedrückt und für die Operation 5 Stunden Zeit verwendet. Das Volumen des Gases hat sich nicht verändert, denn die Messung im zweiten Gasometer bei demselben Druck hat gleichfalls 8 l ergeben. Ausserdem habe ich das Wasser im Schlangenrohre untersucht, welches bei eventueller Reaction zwischen Äthylen und Wasser Alkohol und unter Mitwirkung von Sauerstoff Glykol enthalten konnte. Ich vermochte jedoch nicht in dem Wasser, durch welches 8 l Gas mit 70,5 Proc. Äthylen langsam hindurchgedrückt wurden, weder Alkohol noch Glykol selbst in Spuren nachzuweisen, sodass von der Annahme der Wechselwirkung von Wasser und Äthylen Abstand genommen wurde.

Die weiteren Versuche wurden bei derselben Anordnung des Apparates fortgesetzt mit der Absicht, den Veränderungen in der Zusammensetzung des Gases während der Operation des Durchleitens durch Wasser zu folgen. Die Aufgabe bestand daher in der Analyse des Gases vor und nach der Operation; die Ergebnisse derselben sind in folgender Zusammenstellung angegeben:

	Gas aus dem 1. Gasometer vor dem Durchleiten durch Wasser	Gas aus dem 2. Gasometer nach dem Durchleiten durch Wasser bei 50°
Kohlensäure	7,6	8,5 Vol.-Proc.
Äthylen	66,6	64,0
Sauerstoff	4,8	3,7
Kohlenoxyd	3,8	3,9
Stickstoff a. d. Differenz	17,2	19,9

Ein anderes Gas, durchgeleitet durch Wasser bei der Zimmertemperatur (15,5°), hat entsprechende Differenzen in der Zusammensetzung ergeben:

	a) vor dem Durchleiten	b) nach dem Durchleiten
Kohlensäure	6,4	8,2 Vol.-Proc.
Äthylen	45,0	42,6
Sauerstoff	7,8	5,8
Kohlenoxyd	3,2	3,4
Differenz	37,6	40,0

In diesem Falle habe ich bloss einen Theil des Gases a aus dem ersten Gasometer in den zweiten übergedrückt (Theil b), da-

rauf wurden diese beiden Theile a und b gemischt und abermals durch Wasser bei der Zimmertemperatur 15° gedrückt, um festzustellen, ob die Neigung zur Oxydation, welche aus der ersten Operation heraustritt, andauert.

Die Analyse hat ergeben:

	Gas a + b gemischt vor,	Gas nach dem Durchleiten durch Wasser bei 15°
Kohlensäure	7,4	8,3 Vol.-Proc.
Äthylen	40,9	39,7
Sauerstoff	6,7	6,0
Kohlenoxyd	3,4	3,6

Es bedarf keiner weiteren Beweise, um sich die Überzeugung zu verschaffen, dass Äthylen unter bestimmten Bedingungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, dass mithin die Veränderlichkeit der schweren Kohlenwasserstoffe in Gasgemischen ihren Grund in der Oxydirbarkeit hat.

Ursprünglich habe ich aus meinen Versuchszahlen noch eine andere Veränderungstendenz des Äthylens anzunehmen geglaubt. Vergleicht man nämlich die Analysenresultate eines frischbereiteten Rohäthylens mit den Ergebnissen eines im Gasometer über Wasser aufbewahrten, so bemerkt man, dass Oxydationsvorgänge die Abnahme des Äthylens nicht vollständig zu erklären vermögen. Sieht man ab von der Zunahme der Kohlen säuremenge, welche durch Absorption in Wasser ausgeglichen werden kann, und betrachtet die Veränderung des Sauerstoffgehaltes als maassgebend für die Oxydation, so bemerkt man an einigen Beispielen, dass Äthylen bedeutend abnimmt, ohne dass gleichzeitig eine wesentliche Sauerstoffabnahme zu constatiren wäre. Demzufolge bleibt ein bedeutender Gasrest übrig, der in gewöhnlichen, bei der Gasanalyse angewendeten Reagentien nicht absorbiert wird. Dieser Gasrest ist bei den einzelnen Versuchen angegeben worden, begleitet von der dem in dem Gase ursprünglich gefundenen Sauerstoffgehalt entsprechenden Stickstoffmenge. Diese Thatsache, dass einerseits Äthylen in einem grösseren als der Oxydation entsprechenden Umfange abnimmt und ein grösserer unabsorbirbarer Gasrest daneben auftritt, hat mich anfänglich verleitet, einen Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen zu suchen. Die Unhaltbarkeit dessen habe ich jedoch eingesehen und deute diese Erscheinung gegenwärtig aus dem natürlichen Vorgange der Diffusion der Gase. Der Gasrest ist demnach nichts anderes als Stickstoff, dessen Menge um die der eindiffundirten Luft vermehrt wurde. Der Sauerstoff der letzteren wurde daher gleichfalls zur Oxydation aufgebraucht. Es findet daher die Oxydation des Äthylens in einem weit

grösseren Umfange, als aus der Sauerstoffabnahme im Vergleich zu den frisch bereiteten Gasen entnommen werden kann, statt, und der richtige Maassstab für dieselbe ist die Differenz zwischen dem der Stickstoffmenge (Gasrest) entsprechenden Sauerstoff und dessen gefundenem Gehalte.

Es ist dieses ein neuer Beweis, dass die gläsernen Gasometer mit ihren Hähnen und Wasserabsperrungen selbst für kurze Zeit keinen Schutz gegen die Diffusion der Gase bieten.

Die Oxydationsvorgänge und Diffusionserscheinungen werden sehr gut durch das folgende Beispiel mit reinem Äthylen beleuchtet. — Ich habe in einem Glasgasometer reines Äthylen, dargestellt durch Einwirkung von alkoholischem Äthylenbromid auf granulirt reines Zink, eingeschlossen und dasselbe bei längerem Stehenlassen von Zeit zu Zeit untersucht.

Äthylengas, untersucht in frisch dargestelltem Zustande am 20. April 1896, erwies sich als fast reines Äthylen, denn es enthielt 98,6 Vol.-Proc., durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar. Dasselbe Gas, aufbewahrt über Wasser im gläsernen Gasometer, hatte bei der Untersuchung am 26. April die Zusammensetzung

Kohlensäure	3,2 Vol.-Proc.
Äthylen	88,2
Sauerstoff	0,6
Gasrest (Stickstoff)	8,0

Untersucht am 2. Mai änderte es sich wie folgt:

Kohlensäure	7,2 Vol.-Proc.
Äthylen	73,4
Sauerstoff	2,0
Gasrest (Stickstoff)	17,4

und am 8. Juli

Kohlensäure	5,7
Äthylen	68,0
Sauerstoff	0,6
Gasrest (Stickstoff)	25,7

Es beweisen diese Vorgänge zur Genüge, dass Äthylen oder überhaupt ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe durch Luft in Berührung mit Wasser allmählich oxydirt werden und daher solche Gasgemische Veränderungen unterworfen sind.

Diese Beobachtung ist, abgesehen von ihrer allgemeinen Bedeutung, für die Erd- und Kohlengase von besonderer Wichtigkeit, denn es finden sich in denselben meistens die Bedingungen für die hier entwickelten Erscheinungen. Es muss daher künftighin bei der Analyse solcher Gase das Augenmerk darauf gerichtet und die gefundene Zusammensetzung von diesen Gesichtspunkten betrachtet werden. So z. B. darf den Stickstoffresten in den Erdgasen nicht

diese Bedeutung beigelegt werden wie bis nun, nachdem ihre Gegenwart eben auf eine natürliche Art, durch Verbrauch des entsprechenden Sauerstoffs zu Oxydationszwecken, erklärt wird. Die Besprechung dieser Verhältnisse will ich mir für später vorbehalten, vorläufig möchte ich die Aufmerksamkeit auf eine viel wichtigere praktische Frage lenken, welche event. damit in Zusammenhang gebracht werden könnte. Ich meine die Erscheinungen der schlagenden Wetter in den Kohlen- und Erdwachsgruben in jenen Fällen, wo sie ohne bemerkbare äussere Veranlassung zu Stande kommen. Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass Oxydationsvorgänge innerhalb der Grubengase eventuell die Erwärmung derselben zeitlich und örtlich bis zu dem Entflammungspunkte derselben steigern oder im anderen Falle das Gasgemisch derart vorwärmen, dass eine geringfügige äussere Ursache genügt, um den Anstoss zur Explosion zu geben. Doch ist das vorläufig nur eine hypothetische Annahme, welche jedoch berechtigt ist, künftighin nicht ausser Acht gelassen zu werden.

### Über eine einfache Methode zur Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum.

Von

Fritz Salomon.

Während die Physiker seit langer Zeit den Einfluss der Luftschwere auf die Wägungen berücksichtigen, haben die Chemiker nur in ganz speciellen Fällen von dieser oft recht wesentlichen Correctur Gebrauch gemacht.

Der Grund hierfür liegt wohl lediglich in der Thatsache, dass die bisher übliche Methode zur Feststellung des Luftgewichtes nicht sehr bequem erscheint, indem sowohl die Ablesung mehrerer Instrumente, als die Ausführung einer nicht gerade ganz einfachen und durchsichtigen Berechnung nöthig war, welche für vielbeschäftigte Praktiker zu zeitraubend erschien, um die eventuellen Vortheile einer exacteren Arbeitsmethode zu würdigen.

In der Neuzeit, in welcher die physikalischen Methoden immer mehr in der Chemie Eingang finden, beschränkt man sich bei wissenschaftlichen Untersuchungen nicht mehr auf die einfache Wägung, und auch die Praxis dürfte bald genöthigt sein, in dieser Richtung auf eine Verbesserung hinzustreben.