

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 Wasserabsprungen 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 granulirtes 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	
Athylen	68,9	
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 oxydiert 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 meistentheils 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 nötig war, welche für vielbeschäftigte Praktiker zu zeitraubend erschien, um die eventuellen Vortheile einer exakteren 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.

So wird z. B. die allgemeine Einführung des metrischen Liters in die Maassanalyse und die damit verbundene Aichung der übrigen Messgefässe, welche in diesen Tagen auf dem internationalen Congress in Paris zum Beschluss gelangte, ganz unbedingt dahin führen, dass die Prüfung der betreffenden Maassgefässe stets unter Berücksichtigung des Luftgewichtes bez. der Reduction auf den luftleeren Raum zu erfolgen hat.

Es scheint deshalb gerechtfertigt, jetzt nochmals auf eine Methode hinzuweisen, welche gestattet, in kurzer Zeit die auf die Berechnung des Luftgewichtes bezüglichen Daten zu ermitteln.

Schon vor einigen Jahren habe ich in dieser Zeitschrift (1893 Heft 13, 1894 Heft 22) einen Apparat, das Barothermometer beschrieben, welcher sich bei allen gasvolumetrischen Versuchen ausserordentlich nützlich erweist.

Volumänderungen verlaufen und erlaubt, dieselben ohne jede Rechnung direct abzulesen.

Die Benutzung des Luftgewichtsmessers für die Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum ist folgendermaassen.

Man hängt das Instrument im Waagekasten in wagerechter Stellung so auf, dass es durch eine leise Bewegung (wegen der Adhäsion des Hg-Fadens) jederzeit eingestellt werden kann; eine dann vorgenommene Ablesung gibt das Litergewicht der im Waagekasten befindlichen Luft.

Die Correction für Feuchtigkeit ist überflüssig, da die meisten Waagen durch Schwefelsäure oder andere hygrokopische Körper trocken gehalten werden, überdies ist der durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft entstehende Fehler so gering, dass er für die Gewichtscorrectur, die hier in Frage steht, nicht in Betracht kommt.

Wollen wir nun an einem Beispiel er-

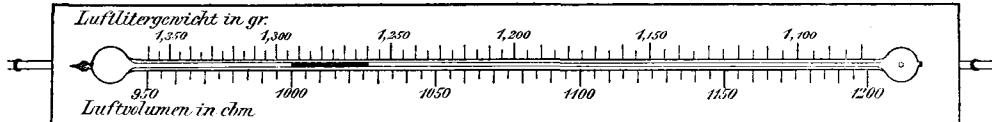


Fig. 165.

Dieses Instrument hat jetzt eine Form erhalten, welche sich von der früheren vortheilhaft dadurch auszeichnet, dass die ledige Frage der Transportfähigkeit nunmehr gelöst erscheint und die in dieser Richtung eingetretenen Schwierigkeiten, welche bisher die Verbreitung desselben hinderten, gehoben sind.

Die nebenstehende Abbildung wird keiner eingehenden Erklärung bedürfen und wenige Worte werden genügen, um das Princip und die Anwendung des Luftgewichtsmessers, wie das Instrument in dieser Form zweckmässig genannt werden dürfte, zu demonstrieren.

In der Kugel ist ein Quantum trockner Luft abgeschlossen, welches durch den beweglichen Quecksilberfaden von der äusseren Luft getrennt ist.

Das Luftvolumen, welches bei 0° und 760 mm Druck genau die Volumeinheit bei dem Punkte 1000 des Instrumentes ausfüllt, wird sich, entsprechend der umgebenden Luft den Einflüssen der Temperatur und des Druckes, folgend ausdehnen oder zusammenziehen, und die untere Skala, deren Skalenteile gleich $\frac{1}{1000}$ des Volumens sind, gibt also direct die Volumina, welche durch den Zustand der umgebenden Luft bedingt sind.

Die obere Skala enthält dagegen die Luftgewichte, welche reciprok gegenüber den durch Druck und Temperatur bedingten

sehen, wie die Correction auf den luftleeren Raum bei der Wägung mit Hilfe des Luftgewichtsmessers zu bestimmen ist.

Das Volumen des zu wägenden Körpers sei 1000 cc, sein Gewicht 1000 g, das abgelesene Luftgewicht betrage 1,2 g, so ist dadurch gegeben, dass 1 l Luft von 1,2 g Gewicht durch das Volumen des gewogenen Körpers verdrängt wurde und diese 1,2 g wären also dem durch die Waage gefundenen Gewicht hinzuzuaddiren.

Nun haben aber die auf der anderen Seite des Waagebalkens hängenden Gewichte ebenfalls ein bestimmtes Volumen bez. Gewicht von Luft verdrängt, und dieser Gewichtsverlust wird bis zu einer bestimmten Höhe den Gewichtsverlust, welchen das Liter des gewogenen Körpers erlitt, compensiren. Um dies durch die Gewichte verdrängte Luftvolumen zu erfahren, muss man ihr spec. Gewicht kennen.

Das spec. Gewicht des Messings ist z. B., 8,4, folglich hat 1 k Messing das Volumen $1000 : 8,4 = 120$ cc.

Diese 120 cc der von den Gewichten verdrängten Luft sind also von den 1000 cc des zur Wägung gebrachten Körpers abzuziehen:

$$1000 - 120 = 880 \text{ cc}$$

und das wirklich für die Reduction auf den luftleeren Raum zu rechnende Gewicht ergibt sich dann aus der Proportion

$$\frac{1000}{1,2} = \frac{880}{x}; \quad x = 1,056 \text{ g.}$$

Das wahre Gewicht des fraglichen Körpers, dessen Volumen ein Liter betrug, ist demnach in diesem Falle um 1,056 g grösser als bei Vernachlässigung der Reduction durch directe Wägung gefunden war.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erörterung, dass derartige Fehler für exacte Untersuchungen unzulässig sind, und da jetzt mit dem beschriebenen Instrumente ein einfacher und genauer Apparat gegeben ist, um in wenigen Augenblicken die Correction für das Luftgewicht zu berücksichtigen, so kann man nur die allgemeine Anwendung der Reduction auf den luftleeren Raum empfehlen. Die Mühe wird noch dadurch verringert, dass die Schwankungen des Luftgewichtes während eines Tages gewöhnlich gering sind, und kann man ausserdem durch einfach anzulegende Tabellen die in Betracht kommenden Werthe für die Gewichte leicht vorher berechnen und ablesen.

Zur Kenntniss der Siccative.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik
Dr. F. Wilhelmi, mitgetheilt
von
Dr. Max Weger.

Vor ungefähr 8 bis 10 Jahren kamen die sogenannten „löslichen Siccative“ in den Handel, d. s. Mangan- und Bleiseifen der Harzsäuren, der Leinölsäure und wohl auch der Öl- und Stearinsäure, die sich von den bei der Firnissfabrikation früher angewandten Trockenmitteln — Bleiglätte, Mennige, Braунstein, Manganoxydhydrat, borsaurem Mangan u. s. w. — dadurch unterscheiden, dass sie sich schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur mit Leichtigkeit sowohl im Leinöl als auch im Terpentinöl vollkommen lösen. Um Firniss zu erzeugen, kann man sie dem Leinöl entweder bei etwa 120° direct incorporiren oder in Terpentinöl lösen und dem Leinöl ohne jedes Erwärmern in Gestalt von „flüssigem Siccativ“ beimengen. Etwas Genaueres über die Verwendungsart dieser Trockenstoffe soll am Schlusse gesagt werden.

Welchen Weg man auch einschlägt, man erspart auf jeden Fall Heizmaterial, Zeit und Arbeit und operirt bequemer und gefahrloser als früher. Übersteigen oder Entzündung ist kaum mehr möglich, Firnissatz wird bei gut dargestellten löslichen Trockenpräparaten gar nicht oder nur wenig gebildet, und schliesslich kann in Folge der

niedrigeren Temperatur auch ein hellerer Firniss erzielt werden.

Trotz dieser vielen Vortheile, die dem Firnissfabrikanten geboten wurden, war vorauszusehen, dass die früher angewandten Trockenstoffe nicht mit einem Schlage aus dem Handel verschwinden würden; die Verdrängung geschah allmählich, ist aber seit etwa 2 Jahren ziemlich vollständig geworden, so dass heute die grösseren Firnissfabriken des Inlandes wie des Auslandes mit wenigen Ausnahmen ausschliesslich lösliche Siccative verwenden. Natürlich gibt es zumal unter den kleineren Fabriken auch heute noch solche, die am Ererbten festhalten. Die Gründe für ein zögerndes Herangehen an Neuerungen auf diesem Gebiete sind leicht zu erkennen: Man hat im Allgemeinen noch recht unsichere und differirende Anschausungen über die Theorie der Firnissbildung, insbesondere aber haben die Siedemeister, in deren Händen die Fabrikation ruht, meist ganz ungenügende chemische Kenntnisse, so dass ihnen ein Urtheil über die Rohmaterialien oft vollkommen abgeht, infolge dessen halten sie um so hartnäckiger an den alten, oft theuer bezahlten Rezepten und Methoden fest. Ferner glaubt man in manchen Fällen sich doch nicht ganz überzeugt, dass die neue Darstellungsweise billiger ist. Schliesslich fürchtet man — und hiermit gelangen wir zu einem sehr wesentlichen Punkte —, dass der neue Firniss doch nicht so gut sein könnte wie der nach alter Vorschrift gekochte.

War nämlich leicht einzusehen, dass die Firnissbereitung bei Verwendung von löslichen Siccativen sich bequemer, schneller, gefahrloser und schliesslich auch billiger gestaltete, so kam jedoch in erster Linie für den Consumenten, dann aber natürlich auch für den Fabrikanten die Beantwortung der Frage in Betracht: Ist der mit löslichen Trockenstoffen dargestellte Firniss ebenso gut als der mit den alten Präparaten bereitete?

Dass die früher gehalte Anschaugung, man könne ohne Kochen keinen Firniss darstellen, also das Leinöl nicht in kurzer Zeit zum Trocknen bringen, sich nicht halten liess, war bald klar erwiesen. Das starke Erhitzen und das Erhitzen überhaupt ist bei Verwendung löslicher Firnisspräparate für die Trockenkraft absolut belanglos und hat höchstens auf die anderen vom Firniss verlangten Eigenschaften, z. B. Consistenz, Geruch, und möglicherweise auch auf die Widerstandsfähigkeit insofern Einfluss, als die ganz auf kaltem Wege mittels flüssigen Terpentinöl-Siccativs hergestellten Firnisse in einigen dieser Eigenschaften etwas zurück-