

XXVI. Aus meinen obigen Beobachtungen folgt ausser der Formel  $K = 4,4 m$  noch die Formel  $ds = \frac{n}{m} \times \frac{1}{4,4}$ . Anstatt 4,4 werde ich 4,3 annehmen, welche Zahl besser die Eigenschaften der Körper der Tafel anzeigt:  $\frac{1}{4,3} = 0,232$ ; die letzte Formel wird daher

$$\frac{ds}{n} \times m = 0,232,$$

wodurch die specifischen Gewichte der Körper verschiedener Gruppen ausgedrückt werden können.

Tafel V.

	$K$	$m$	$n$	$\frac{ds}{n}$	$m$
C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,5	= 1 × 4,5	5	0,228	× 1 = 0,228
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,5	= 2 × 4,2	8	0,119	× 2 = 0,238
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,6	= 3 × 4,2	11	0,079	× 3 = 0,237
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	17,1	= 4 × 4,3	14	0,058	× 4 = 0,232
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	21,5	= 5 × 4,3	17	0,046	× 5 = 0,230
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	25,7	= 6 × 4,3	20	0,038	× 6 = 0,228
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	30,7	= 7 × 4,4	23	0,032	× 7 = 0,224

Rotterdam, 21. August 1872.

### 207. K. Zulkowsky: Ueber den Einfluss der Kautschukröhren auf die Lichtstärke des Leuchtgases.

(Eingegangen am 29. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einem Berichte über die Methoden der technischen Untersuchung des Leuchtgases, welchen ich nach Aufforderung des mährischen Gewerbevereines an denselben erstattete \*), hatte ich dargethan, dass Kautschukschläuche für die Zuleitung des Gases bei Lichtstärke-Messungen unbrauchbar sind.

Die Lichtstärke der Leuchtgasflamme nimmt je nach der Länge des Schlauches mehr oder weniger ab; und ich habe schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese unerwartete Erscheinung im Zusammenhange mit der bekannten Thatsache stehen dürfte, nach welcher Kautschuk dem Leuchtgase einige seiner Bestandtheile zu entziehen vermag. So erwähnt Knapp in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie S. 596, dass Kautschukringe, welche man

\*) Zeitschrift des mährischen Gewerbevereines 1871, S. 186.

versuchsweise zum Dichten der Leitungsröhren angewendet hatte, bedeutend an Gewicht zugenommen und je nach der Reinheit des Gases mehr oder weniger aufgequellert erschienen. Es konnte die Ursache der Lichtverminderung aber auch mit bekannten Diffusionserscheinungen im Zusammenhange stehen, und um hierüber Gewissheit zu erlangen, habe ich mehrere Versuche in dieser Richtung unternommen, welche meine früher angegebene Ansicht zweifellos bestätigten. Es wurden zu diesem Behufe 3 Stück neue mineralisirte Kautschukschläuche, deren Gesamtlänge 4.26 Meter betrug, in drei mit einander communicirende Glasröhren eingeschlossen, welche letztere durch Glas und Bleiröhren mit der Gasleitung für die Gasuhr des Photometers in Verbindung gesetzt wurden.

Der ganze Apparat für diese Versuche war derart beschaffen, dass sich die Gasuhr ein und desselben Photometers einmal mit dem über Kautschuk geleiteten, das andere Mal mit dem normalen Leuchtgase speisen liess.

Dieser Wechsel konnte momentan durch wechselseitiges Oeffnen und Schliessen zweier Hähne bewirkt werden. Durch diese Einrichtung waren jene Versuchsfehler, welche sich sonst bei Benutzung zweier Photometer und zweier Normalflammen eingestellt hätten, ganz eliminirt.

Als Normkerze wählte ich eine sechser Paraffinkerze bester Qualität und der Consum der zu vergleichenden Gasflammen wurde auf 5 Cbf. engl. in einer Stunde regulirt.

Das Photometer war ein Bunsen'sches mit der von Wright angegebenen Modifikation.

Aus nachfolgender tabellarischen Zusammenstellung einer Reihe von Versuchen, die ich an verschiedenen Tagen unternommen, ergeben sich die Resultate, welche ich mit dem direct und dem über Kautschuk zugeleiteten Leuchtgase erhalten habe:

	Lichtstärke des Leuchtgases *)				
	Direct zugeleitet	Ueber Kautschuk geleitet	Direct zugeleitet	Ueber Kautschuk geleitet	Direct zugeleitet
1. Versuchsreihe	13.2	10.7	12.9	—	—
2.	12.2	9.2	12.1	—	—
3.	—	7.8	11.2	7.5	11.3
4.	—	9.8	11.6	9.9	12.0

\*) Die Zahlen, welche die Lichtstärke ausdrücken, sind das arithmetische Mittel

Die Lichtverminderung der Flamme des über Kautschuk geleiteten Gases war eine so bedeutende, dass sie ohne Zuhilfenahme eines photometrischen Apparates wahrgenommen werden konnte. Wurde der Röhrenapparat eingeschaltet, so liess sich die Lichtabnahme sofort an dem Düsterwerden der Flamme erkennen; und umgekehrt nahm die Helligkeit derselben zusehends zu.

Es war durch diese Versuche ganz ausser Zweifel gestellt, dass die Lichtabnahme, welche die Flamme des durch Kautschukröhren zugeleiteten Gases erleidet, nicht in einer durch Diffusion erfolgten Einmischung von atmosphärischer Luft zu suchen ist. Sie ist lediglich bedingt durch die zum Theil erfolgte Absorption einiger oder vielleicht auch aller lichtgebenden Bestandtheile desselben. Wie gross das Absorptionsvermögen des Kautschuks ist, ergibt sich aus folgenden Versuchen.

Es wurden mehrere Stücke schwarzer Kautschukröhrchen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und nachher in einem Chlorcalciumrohre eingeschlossen. Ueber diese wurde sodann völlig trockenes Leuchtgas geleitet und die Gewichtszunahme derselben von Zeit zu Zeit bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Das Gewicht der Kautschukröhrchen betrug		Gewichtszunahme	
		Gramme	Gramme
Ursprünglich		11.889	—
Nach 6 stündigem Durchleiten		12.001	0.152
Nach weiteren 6 Stunden		12.125	0.124
dito		12.253	0.128
dito		12.369	0.116
dito		12.505	0.136
Nach weiteren 11 Stunden		12.691	0.186
-        6    -		12.745	0.054
-        6    -		12.816	0.071
-        9    -		12.873	0.057
Summa			1.024

von zehn Einstellungen, bei welchen die beiden Seiten des Papierschirmes abwechselnd der Beobachtung unterzogen wurden.

Wenn  $a$  die Lichtstärke für die eine,  $b$  die Lichtstärke für die andere Seite des Schirmes ist so ergibt sich die corrigirte Lichtstärke aus der Formel

$$L = \frac{a_1 + \dots + a_5 + b_1 + \dots + b_5}{10}$$

Richtiger wäre

$$L = \frac{\sqrt{a_1 b_1} + \sqrt{a_2 b_2} + \dots + \sqrt{a_5 b_5}}{5}$$

Der Unterschied ist jedoch zu unbedeutend.

Die Absorptionsfähigkeit des Kautschuks ist ohne Zweifel noch nicht erschöpft gewesen, indessen wurden weitere Versuche in dieser Richtung eingestellt. Im Ganzen betrug also die Gewichtszunahme 1.024 Gramm d. h. 8.64 pCt.

Das Aussehen der Kautschukröhrchen war nicht im mindesten geändert, dagegen besaßen sie den eigenthümlichen Geruch des Leucht-gases im hohen Grade. Dem Absorptionsvermögen des Kautschuks wirkt die Verminderung des Drucks der Gas-Atmosphäre, in der er sich befindet, und die Diffusion entgegen.

Ich liess die obigen Kautschukröhrchen, nachdem sie tagelang dem Gasstrome ausgesetzt geblieben, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen. Das Quecksilber der Barometerprobe stieg trotz des hermetischen Verschlusses langsam, aber stetig. Die Schwefelsäure wurde hierbei tintenschwarz und ein Häutchen schied sich an der Oberfläche ab.

Die aufgenommenen Leuchtgasbestandtheile werden demnach im luftverdünnten Raume allmählig abgegeben und die schwarze Färbung der Schwefelsäure rührt selbstverständlich von Zersetzungsprodukten dieser Stoffe her.

Die Abgabe derselben lässt sich nicht minder genau mit der Wage verfolgen, denn das ursprüngliche Gewicht der Röhrchen von 12.873 Gramm verminderte sich

nach 7 Tagen bis zu . . .	12.5092 Gramm
nach weiteren 7 Tagen bis zu	12.3443 -
- - - - -	12.3335 -

Eine vollständige Entziehung der Gasbestandtheile in angedeuterter Weise wurde nicht weiter versucht.

So wie der luftverdünnte Raum wirkt gewiss auch die Diffusion, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass Kautschukschläuche die aufgenommenen Gasbestandtheile beim Liegen an der Luft fort und fort abgeben. Es erklärt sich daraus sehr leicht, warum auch durch alte, lang im Gebrauch gewesene Schläuche eine ebenso grosse Lichtverminderung der Leuchtgasflamme eintritt, wie ich dies sehr häufig erproben konnte.

Von einem Sättigungszustand der Schläuche kann in Folge der beständigen Exhalation der aufgenommenen Stoffe keine Rede sein, daher mit deren Gebrauch bei photometrischen Versuchen immer eine Fehlerquelle verbunden ist.

Um die Volumen-Abnahme, welche das Leuchtgas hierbei erfährt, kennen zu lernen, füllte ich das Messrohr eines Schrötter'schen Apparates (wie solcher zur Bestimmung der Kohlensäure des Leucht-gases gebraucht wird) mit Leuchtgas und führte in dasselbe ein 0.11 Meter langes Kautschukröhrchen, welches über einen hakenförmig gebogenen Glasstab geschnürt wurde, ein. Das Gasvolumen von

18.4 C.C. sank bei 18 stündiger Einwirkung bloss auf 18.19 C.C. und die Volumen-Abnahme betrug somit nur 1.1 Vol. pCt.

Diese auffallend geringe Menge, welche der Kautschuk unter diesen Verhältnissen absorbiert hatte, steht in zu grellem Contrast mit der bedeutenden Gewichtszunahme, die ich vorhin gefunden. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich jedoch leicht durch den bekannten Satz erklären, nach welchem bei Gasgemengen eine Gasart niemals unter dem Totaldruck, sondern unter einem Drucke steht, welcher gleich ist dem Totaldruck, weniger dem Drucke, welcher von den übrigen Gasen ausgeübt wird. In Folge des geringen Druckes, den die schweren Kohlenwasserstoffe bei ihrer geringen Menge ausüben, kann der Kautschuk auch nur wenig aufnehmen.

Je grösser die Menge der schweren Kohlenwasserstoffe, desto mehr könnte der Kautschuk absorbieren. Wurde das Messrohr anstatt mit Leuchtgas mit einem Aethylen gefüllt, so stellten sich ganz andere Resultate ein. Bei einem vorgenommenen Versuche betrug das anfängliche Volum des Aethylens 20.5 C.C. und sank durch Einführung des Kautschuks nach mehrtägiger Einwirkung bis auf 18.58 C.C. herab. Der Verlust beträgt somit 9.36 Vol. pCt. Der Kautschuk war hierbei gesättigt; eine weitere Absorption wurde nicht mehr wahrgenommen.

Allem Anscheine nach werden die dampfförmigen Stoffe des Leuchtgases wie z. B. das Benzol kräftiger absorbiert, als die gasförmigen. Ich glaube, diese Voraussetzung findet durch folgenden Versuch ihre Bestätigung: Es wurde das Messrohr des Schrötter'schen Apparates mit Leuchtgas gefüllt, welches über Benzol geleitet wurde. Während bei dem vorhin erwähnten Versuche die Volumen-Abnahme erst nach mehreren Tagen ihr Ende erreichte, geschah dies in diesem Falle schon nach 5 Stunden.

Das anfängliche Gasvolumen von 22.2 C.C. sank auf 20.47 C.C. und die Volumen-Verminderung betrug daher 7.7 Mol. pCt.

Als Ergebniss der vorhin angeführten Versuche stellt sich heraus, dass:

- 1) Bei Lichtstärke-Bestimmungen des Leuchtgases die Zuleitung desselben niemals mittelst Kautschukröhren erfolgen soll, wenn man richtige Resultate erhalten will.
- 2) Dass die Ursache der Lichtabnahme in der durch den Kautschuk erfolgten Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe zu suchen ist.
- 3) Dass bei der Analyse des Leuchtgases oder ähnlicher Gase auf das Verhalten des Kautschuks Rücksicht genommen werden muss.

Laboratorium für chemische Technologie des k. k. technischen Institutes in Brünn, den 25. September 1872.