

Aus den Analysen ist ersichtlich, dass die erhaltene Substanz ein Gemisch von Verbindungen der Formel  $C_3H_3(CH_3)ClN$  ist, also wahrscheinlich ein Gemisch zweier Chlorpicoline.

Rom, Istituto Chimico, 1. Mai 1881.

## 216. O. Knublauch: Ueber die Bestimmung des Aethylens und Benzindampfes im Leuchtgase.

[Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke. Cöln.]

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XIV, 240 wurden die Versuche über die Leuchtkraft des Aethylens, Benzols und Toluols mitgetheilt. Aus der nun bekannten Leuchtkraft dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich eine Methode zur Auffindung der beiden Hauptgruppen der Lichtgeber herleiten, die ebenfalls im Auszuge<sup>1)</sup> hier Platz finden mag.

Es soll ermittelt werden:

- a) der Gehalt des Gases an dampfförmigen Lichtgebern (hier als Benzol aufgeführt);
- b) der Gehalt des Gases an gasförmigen Lichtgebern (hier als Aethylen aufgeführt).

Aus der Leuchtkraft für Benzol, Toluol und Aethylen berechnet sich, dass der Gehalt eines Gases

von  $C_6H_6$  oder  $C_7H_8$ -dampf = 1.72 Volumen-Procent,

oder von  $C_2H_4$  = 9.92 Volumen-Procent

betragen muss, um bei einem stündlichen Consum von 170 Litern 18.5 Lichtstärken zu geben.

Nach der Theorie müssen in diesem Falle  $\frac{18.5}{2} = 9.25$  g Kohlenstoff ausgeschieden werden pro Stunde. 9.25 g Kohlenstoff entsprechen aber 10.02 g Benzol

= 2.87 Liter Dampf (auf 170 Liter)

= 1.69 Volumen-Procent Dampf.

Da sich die Leuchtkraft gleicher Volumina Benzoldampf und Aethylen wie 6 : 1 verhält, so entsprechen 1.69 Volumen Benzoldampf = 10.14 Volumen-Procent Aethylen.

Versuch und Theorie stimmen hier so überein, dass letztere Werthe zu Grunde gelegt werden können.

Werden nun 18.5 Lichtstärken erzeugt durch 170 Liter Gas von 1.69 Volumen-Procent Benzoldampf oder 10.14 Volumen-Procent

<sup>1)</sup> Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1880, pag. 253 u. 274.

Aethylen, so durch 170 Liter von 1 Volum-Procent Benzoldampf = 10.947 Lichtstärken, oder durch 170 Liter von 1 Volum-Procent Aethylen = 1.824 Lichtstärken, und bei 100 Liter stündlichem Consum und 1 Volum-Procent Benzoldampf = 6.44 Lichtstärken, und bei 100 Liter stdl. Cons. und 1 Volum-Procent Aethylen = 1.0733 Lichtstärken; das heisst bei einem stündlichen Consum von 100 Liter Gas von 1 Volum-Procent Benzoldampf erhält man 6.44 Lichtstärken, oder von 1 Volum-Procent Aethylen erhält man 1.0733 Lichtstärken.

Die Summe der Lichtgeber bestimmt man durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure im Winkler'schen Apparat. Die Leuchtkraft für 100 Liter Gas, indem man bei einem für Brenner und Gas passenden Consum photometirt und auf 100 Liter stündlichen Consum berechnet. Hat man diese beiden Werthe festgestellt, so berechnen sich dann die beiden Gruppen der Lichtgeber.

Es bezeichne  $x$  = Volum-Procente Benzindampf,  
 $y$  = Volum-Procente Aethylen,  
 $S$  = Volum-Procente der Summe der Lichtgeber,  
 $L$  = Leuchtkraft für 100 Liter stündlichen Consum, 45 mm Flammenhöhe der engl. Kerze.

Dann ist:

$$6.44 x + 1.0733 y = L$$

$$\text{oder } 6 x + y = \frac{L}{1.0733} \text{ (I)}$$

$$\text{und } x + y = S \text{ (II).}$$

Durch Subtraktion der Gleichung II von I erhält man für

$$x = \frac{1}{5} \left( \frac{L}{1.0733} - S \right) = \text{Volum-Procente dampfförmiger Lichtgeber,}$$

$$y = S - x = \text{Volum-Procente gasförmiger Lichtgeber.}$$

Setzt man für  $L$  ein für alle Mal den Durchschnitt der Leuchtkraft eines Gases derselben Anstalt, auf 100 Liter stdl. Consum berechnet, und dividirt diese durch 1.0733, so vereinfacht sich der Werth für  $x$ .

Nennt man den Durchschnitt für  $\frac{L}{1.0733} = C$ , so ist  $x = \frac{C-S}{5}$ .

Um daher die Volum-Procente des Benzindampfes zu finden, dividirt man die auf 100 Liter stündlichen Consum berechnete Leuchtkraft durch 1.0733, subtrahirt die Summe der schweren Kohlenwasserstoffe und dividirt durch 5. Die gasförmigen Lichtgeber ergeben sich aus der Differenz der Summe und Dämpfe.

Als Beispiel sei für die Rechnung folgende Gasprobe zu Grunde gelegt.

Leuchtkraft gefunden bei 170 Liter Consum 19.5 Lichtstärken.  
 $S$  = Volum-Proc. schwere Kohlenwasserstoffe 3.51.

Die Leuchtkraft bei 100 Liter ist dann

$$\left. \begin{array}{l} L = 11.5. \\ \text{u. } \frac{L}{1.0733} = 10.7. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Ber. für } x = 1.44 \text{ Vol.-Proc. } C_6H_6 \text{ Dampf} \\ \text{Ber. für } y = 2.07 \text{ Vol.-Proc. } C_2H_4 \text{ Dampf} \end{array} \left. \vphantom{\frac{L}{1.0733}} \right\} 3.51.$$

Nähme man die durchschnittliche Leuchtkraft = 19 Lichtstärken, so wäre

$$\frac{L}{1.0733} = C = 10.43 \text{ und dann } \left. \begin{array}{l} x = 1.38 \\ y = 2.13 \end{array} \right\} 3.51 \text{ Volumen-Proc.}$$

Die nachstehende Tabelle auf Seite 1166 giebt noch einige Beispiele:

Nach folgender Zusammenstellung kann  $x$  und  $y$  unter Zugrundelegung der durchschnittlichen Leuchtkraft berechnet werden, falls die Schwankungen in derselben nicht grösser sind (bei 6 sind die Unterschiede schon grösser).

Um die aufgestellten Gleichungen auch für andere Lichteinheiten benutzen zu können, muss  $L$  mit einer Zahl kleiner oder grösser als 1 multiplicirt werden, je nachdem die zu Grunde gelegte Einheit kleiner oder grösser ist. Zum Vergleiche zweier Einheiten photometrirte man beide mit demselben Gase bei gleichem Consum und dividirt die Lichtstärken, anstatt die Kerzen direkt zu vergleichen, da so natürlich der Unterschied deutlicher hervortritt. Es ergebe z. B. bei einem Vergleiche die englische Kerze (45 mm) 170 Liter vom Consum 18.8 Lichtstärke (K), eine andere Einheit (andere Kerze oder andere Flammenhöhe) 16.7 Lichtstärke (K'), so ist  $L \cdot \frac{L}{1.0733}$  oder C. vor dem Einsetzen in die Gleichung mit  $\frac{K}{K'}$  hier = 1.126 zu multipliciren.

Auf die durchschnittliche Leuchtkraft bei 100 Liter Consum = C. ist:

$$x \text{ allgemein} = \frac{\left( C \frac{K}{K'} \right) - S}{5}$$

Kennt man den Gehalt eines Gases an den beiden Gruppen von Lichtgebern, so lässt sich umgekehrt auch daraus die Leuchtkraft berechnen.

Bunsen giebt in seinen gasometrischen Methoden, II. Auflage 1877, p. 138, eine Analyse des Heidelberger Leuchtgases an, worin die schweren Kohlenwasserstoffe als Benzin, Aethylen und Propylen berechnet sind und gefunden wurde:

Benzindampf,	1.33	Volum-Procente	} 3.76 (hier als Aethylen gesetzt).
Aethylen -	2.55	- -	
Propylen -	1.21	- -	

	Leuchtkraft bei 170 Liter Consum	S = Vol- Procente schwerer Kohlen- wasser- stoffe	Leucht- kraft bei 100 Liter Consum	$\frac{L}{1.0738}$	x = Vol- Procente Benzin- dampf	y = Vol- Procente gasfö- miger Kohlen- wasser- stoffe	C. beim Durch- schnitt von 19.0 bei 170 Liter	dann		Leuchtkraft zuzuschreiben			
								x	y	a	b	a	b
1.	19.5 Lichtstk.	3.51	11.5	10.7	1.44	2.07	10.43	1.38	2.13	15.7	3.8	80.5 pCt.	19.5
2.	19.2 -	3.31	11.3	10.52	1.44	1.87	-	1.42	1.89	15.7	3.5	81.8 -	18.2
3.	18.7 -	3.14	11.0	10.25	1.42	1.72	-	1.46	1.68	15.5	3.2	82.9 -	17.1
4.	18.8 -	3.23	1.06	10.30	1.41	1.82	-	1.44	1.79	15.4	3.4	81.9 -	18.1
5.	19.0 -	3.32	11.2	10.43	1.42	1.90	-	1.42	1.90	15.5	3.5	81.6 -	18.4
6.	21.1 -	3.74	12.4	11.55	1.56	2.18	-	1.34	2.40	17.1	4.0	81.0 -	19.0

Nach der Gleichung  $6x + y = \frac{L}{1.0733}$  ist  $L = 12.6$  Lichtstärke (bei 100 Liter Consum) dann bei 170 Liter stündlichem Consum  $L = 21.4$  Lichtstärke.

Es muss natürlich berücksichtigt werden, dass durch diese umgekehrte Rechnung das Resultat auch durch unvermeidliche Beobachtungsfehler schon ziemlich bedeutend beeinflusst wird, indem es viel schwieriger ist, den Benzolgehalt auf 0.1 Volum-Procent genau durch Analyse festzustellen, als den Unterschied in der Leuchtkraft für das gleiche Volum; da letzteres sogar sehr leicht ist, so eignet sich die Methode zur Berechnung der schweren Kohlenwasserstoffe ganz besonders.

Wie im Laufe dieser Betrachtungen wiederholt zu ersehen ist, können zwei verschiedene Proben von Leuchtgas bei gleicher Leuchtkraft ganz verschiedene Mengen von Lichtgebern und umgekehrt bei verschiedener Leuchtkraft gleiche Mengen von (bei 170 Liter Consum) Lichtgebern enthalten. Bei einer Leuchtkraft von 18.5 Lichtstärken kann der Gehalt an Lichtgebern zwischen 1.69 bis 10.14 Volum-Procent liegen. Bei 3 Volum-Procent kann die Leuchtkraft schwanken von 32.8 bis 5.5 ( $10.948 \times 3$  und  $1.824 \times 3$ ).

Leuchtkraft und Volum der Lichtgeber brauchen also nicht proportional zu- oder abzunehmen. Es kann sogar der Fall eintreten, dass bei einer Zunahme von schwerem Kohlenwasserstoff eine Abnahme in der Leuchtkraft eintritt, dann nämlich, wenn der Gehalt an Dämpfen sinkt und dafür mehr als das gleiche aber weniger als das 6fache Volum an gasförmigen Lichtgebern steigt. In Analyse 1 der Tabelle oben war die Leuchtkraft 19.5 bei 3.51 pCt. Lichtgeber  $x = 1.44$ ,  $y = 2.07$ . Denkt man sich eine Zunahme auf 4.0 Volum-Procent, bestehend aus 1.0 Volum-Procent dampfförmiger und 3.0 Volum-Procent gasförmiger Lichtgeber, so würde bei dieser Zunahme von 0.49 Volum-Procent eine Abnahme in der Leuchtkraft auftreten von 2.1 Lichtstärken (von 19.5 auf 17.4 Lichtstärke).

In welchem Verhältniss die Kohlenwasserstoffdämpfe (Benzin) im Cölner Gase auftreten, zeigt folgender Versuch. Das getrocknete Gas wurde durch absoluten Alkohol geleitet. Durch Kochsalzlösung wurden die Kohlenwasserstoffe abgeschieden, mit Chlorcalcium entwässert und mehrmals fraktionirt. Es destillirte bei:

80—90°	8.15 g	62.2 pCt.
90—100°	1.15 -	8.8 -
100—110°	0.55 -	4.2 -
110—120°	1.05 -	8.0 -
120—135°	0.75 -	5.7 -
135—Rest	1.45 -	11.1 -

13.10 g      100.0 pCt.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der grösste Theil des Verlustes bei Abscheidung und Destillation der Kohlenwasserstoffe auf die niedrig siedenden Verbindungen fällt, wird man nicht zu hoch greifen bei der Annahme, dass ca. 85 pCt. der Dämpfe aus Benzol und Toluol bestehen. Die Volumina der Dämpfe der letztern und des Xylols haben wahrscheinlich gleiche Leuchtkraft. Sollte dies aber nicht der Fall sein, so wird das Resultat kaum merklich dadurch beeinflusst.

In wie weit möglicherweise Propylen, Butylen und Acetylen, welche im Gase auftreten, das Resultat in Bezug auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe ändern könnten, sowie über den Einfluss, den ein grosser Wechsel in der Zusammensetzung der Lichtträger ausüben könnte, darüber muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Durch ein Beispiel wurde daselbst gezeigt, wie wenig die Anwesenheit von Butylen, dessen gleichem Volum die doppelte Leuchtkraft als dem Acetylen zuerkannt wurde, das Resultat änderte. Bei 20 pCt. Butylen vom Aethylengehalt war die Differenz in den beiden Gruppen nur 0.09 Volum-Procent, ein Fehler, der hier nicht mehr in Betracht kommt.

## 217. Ad. Claus und Aug. Lade: Brom und Orthonitrobenzoësäure

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir schon gelegentlich einer früheren Notiz (*diese Berichte* XIII, 817) kurz erwähnt haben, wird beim Behandeln der Orthonitrobenzoësäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr die Nitrogruppe eliminirt, und es entstehen verschiedene stickstofffreie, bromhaltige Verbindungen. Wir fanden es im Laufe unserer, übrigens schon im vorigen Sommer abgeschlossenen, Untersuchungen<sup>1)</sup> am vortheilhaftesten, je 2½ g Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser im geschlossenen Rohr bis auf 260° C. so, dass diese Temperatur eben erreicht wird, langsam zu erhitzen; bei 245° C. ist, wie wir in mehreren Versuchen constatirt haben, noch keine Reaktion eingetreten, vielmehr beginnt die gewünschte Umsetzung erst oberhalb 250° C., verläuft dann aber sehr rasch, so dass ein längeres Einhalten dieser Temperatur unnöthig erscheint: Beim Erhitzen über 260° C. erfolgt ziemlich unvermeidlich Explosion der Röhren — die erkalteten Röhren zeigen, wenn die Reaktion gut verlaufen ist, stets geringen Druck von entstandener Kohlensäure, deren Bildung nicht zu vermeiden zu

<sup>1)</sup> Aug. Lade. Inaug.-Dissertation, Freiburg i. Br., August 1880.