

Ueber
das Hamburger Leuchtgas.

Von

M. Dennstedt und *C. Ahrens.*

Mittheilung
aus dem Chemischen Staats-Laboratorium.

Die technische Verwendung der Steinkohlen wird in vielen Fällen durch den in Gestalt von Schwefeleisen und in Form organischer Verbindungen darin vorkommenden Schwefel beeinträchtigt. Auch bei der Darstellung des Leuchtgases durch trockene Destillation der Steinkohlen hat der Schwefelgehalt mancherlei Unzuträglichkeiten im Gefolge, da die sich bildenden gasförmigen oder sonst flüchtigen Schwefelverbindungen das Gas in unliebsamer Weise verunreinigen. Von solchen Schwefelverbindungen sind zu nennen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium, Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich Kohlenoxysulfid, Tiophen und andere nicht näher bekannte organische Schwefelverbindungen. Während bei den üblichen Reinigungsverfahren die ersten drei vollständig zurückgehalten und in einem sachgemäss dargestellten Leuchtgase gar nicht oder nur in Spuren angetroffen werden, kennt man für die Entfernung der übrigen Schwefelverbindungen, kein einfaches technisch anwendbares Verfahren. Hierzu kommt, dass man über die Natur der angeführten organischen Schwefelverbindungen bis jetzt nur sehr unvollkommen unterrichtet ist. Zwar wird mit einiger Sicherheit das Vorhandensein von Tiophenolen angenommen und die Gegenwart des Phenylsenföls allgemein behauptet; letzteres soll sogar den eigenthümlichen durchdringenden Geruch des Leuchtgases bedingen. Diese in allen Lehrbüchern sich findende Angabe ist um so unbegreiflicher, als der Geruch des Leuchtgases mit dem des Phenylsenföls auch nicht die entfernteste Aehnlichkeit besitzt, und das Phenylsenföl, dass, wenn es diesen Geruch bewirken sollte, doch in erheblicher Menge vorhanden sein müsste, da sein Geruch verhältnissmässig schwach ist, bis jetzt niemals aus dem Leuchtgase isolirt worden ist.

Das Hamburger Leuchtgas zeichnet sich durch einen ungemein hohen Schwefelgehalt aus und da in ihm, wie dies bei sorgfältiger Reinigung selbstverständlich ist, Schwefelwasserstoff niemals auch nur in Spuren nachgewiesen werden konnte, so war Hoffnung vorhanden, aus ihm die sonstigen organischen Schwefelverbindungen in grösserer Menge gewinnen und über ihre Natur ins Klare kommen zu können,

Diese Ueberlegung ist Veranlassung zu den nachstehend geschilderten Versuchen gewesen, die später, da über die Zusammensetzung des Hamburger Gases noch keinerlei Angaben vorliegen, auf seine vollständige Analyse ausgedehnt worden sind.

Der Schwefel.

Der Schwefelgehalt des Gases ist seit dem Jahre 1885 von dem Chemischen Staats-Laboratorium einer regelmässigen monatlichen Controlle unterworfen gewesen, und sind die gefundenen Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Schwefelbestimmungen sind nach dem Poleck'schen Verfahren mit dem von ihm angegebenen Apparat, in neuerer Zeit mit dem von Drehschmidt abgeänderten Apparat ausgeführt worden, nachdem durch Controllanalysen festgestellt war, dass beide Apparate vollständig übereinstimmende Resultate ergaben.

	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	Durchschnitt der Monate
Januar	—	0,57	0,66	0,97	0,87	1,04	0,70	1,40	1,26	0,93
Februar	0,84	0,51	0,73	0,89	0,93	1,04	0,89	1,14	1,20	0,91
März	—	0,76	0,93	0,92	0,93	0,99	0,99	1,23	1,19	0,99
April	0,74	0,67	0,85	0,91	1,07	0,86	1,18	1,32	1,05	0,96
Mai	—	0,45	0,77	0,58	0,99	0,95	0,86	0,50	0,89	0,75
Juni	0,96	0,42	0,87	0,51	0,79	1,29	0,98	0,79	1,07	0,85
Juli	0,60	0,72	1,11	0,68	1,14	1,04	1,17	1,11	0,88	0,94
August	0,46	0,66	1,09	0,69	0,98	1,11	1,20	1,19	1,08	0,94
September	0,71	0,68	0,92	0,98	1,25	0,89	1,08	1,13	1,05	0,96
October	0,53	0,49	0,57	0,84	0,99	0,91	0,74	1,07	1,02	0,79
November	0,54	0,57	0,98	0,94	1,00	1,06	1,14	1,13	1,21	0,95
December	—	0,64	1,06	0,85	0,93	0,90	1,23	1,24	1,04	0,99
Durchschnitt der Jahre	0,67	0,59	0,87	0,81	0,99	1,01	1,01	1,10	1,08	

Die Zahlen geben den Schwefelgehalt in Grammen in 1 cbm Gas. Zum Vergleich sei angeführt, dass der gewöhnliche Schwefelgehalt des Leuchtgases zwischen 0,2—0,5 gr. in 1 cbm schwankt. So enthielt das Berliner Leuchtgas in den Jahren 1870—1875 im Mittel 0,236 gr. Schwefel in 1 cbm, das Kölner Gas 1885—1886 0,23—0,3 gr., das Breslauer Gas im Mittel aus mehreren Jahren 0,216 gr. Während in Deutschland eine Maximalgrenze für den Schwefelgehalt nicht festgesetzt ist, vermuthlich weil bei der Verwendung deutscher Kohlen der Gehalt selten über 0,4 gr. steigt und dieser nach Ansicht Pettenkofers, Schillings und anderer Autoritäten für unbedenklich erklärt wird, hat man in anderen Ländern, so in

England und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika aus hygienischen Gründen einen Gehalt von 0,57 gr. und 0,45 gr. in 1 cbm als noch zulässige äusserste Grenze festgesetzt.

Zur besseren Uebersicht seien aus obiger Tabelle die Schwefel-Maxima und -Minima zusammengestellt:

	1885.	1886.	1887.	1888.	1889.	1890.	1891.	1892.	1893.
Maxima:	0,96	0,76	1,10	0,98	1,25	1,29	1,23	1,40	1,26.
Minima:	0,46	0,42	0,57	0,51	0,79	0,86	0,70	0,50	0,88.

Der Durchschnitt der Maximalzahlen beträgt 1,13, der der Minimalzahlen 0,63.

Die obigen Zahlen lassen keinerlei Regelmässigkeiten über Zu- und Abnahme des Schwefelgehalts in Bezug auf Darstellung und Verbrauch erkennen.

Man könnte z. B. geneigt sein, mit A. W. Hofmann ¹⁾ anzunehmen, dass in den Monaten des grössten Verbrauchs und der dadurch vielleicht bedingten weniger sorgfältigen Reinigung der Schwefelgehalt stiege. Aber abgesehen davon, dass sich dies höchstens auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoff beziehen könnte, der wie gesagt im Hamburger Leuchtgase nie beobachtet wurde, so zeigen auch die Durchschnittszahlen der Wintermonate keinen höheren Schwefelgehalt, als die der Sommermonate. Wenn sich beispielweise der December und der März auch durch einen hohen Schwefelgehalt auszeichnen, so wird doch auch im April, im Juli, August und September ein ähnlicher Gehalt gefunden. Juli, August und September haben sogar einen höheren Schwefelgehalt als Januar und Februar.

Andererseits zeigen die Monate mit durchschnittlich hohem Schwefelgehalt in einigen Jahren auch wieder auffallend niedrige Zahlen. So weist der Januar in den acht Jahren 3 Mal den höchsten in dem betreffenden Jahre beobachteten Schwefelgehalt auf, doch fallen auch innerhalb dieser Zeit 2 Mal die Schwefelminima in diesen Monat. Der Juni zeigt 3 Mal das Minimum (1886, 1888 und 1889), aber auch 2 Mal das Maximum (1885 und 1890). Am wenigsten von diesen Schwankungen wurden Februar und November berührt, wo kein Mal das jährliche Maximum oder Minimum beobachtet wurde.

Nur eine Regelmässigkeit fällt bei den oben angeführten Zahlen sofort in die Augen, d. i. die stetige Zunahme des Schwefelgehalts von Jahr zu Jahr. Während das Jahr 1885 mit der schon recht hohen Durchschnittszahl von 0,67 gr. für den cbm beginnt, wächst der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 294.

jährliche Durchschnitt von da an fortwährend; den grössten Betrag erreicht er 1892 mit 1,10 gr., dem aber das folgende Jahr mit 1,08 gr. annähernd gleich kommt. Die Zunahme des Schwefelgehalts von 1885 bis jetzt beträgt beinahe 60 %.

Diese hohen Schwefelgehalte sind einer mangelhaften Reinigung nicht zuzuschreiben, sie haben vermuthlich ihren Grund in der Zusammensetzung der verwendeten Kohlen und in der Art der Vergasung.

Kohlensäure.

Von geringerer Bedeutung als der Gehalt des Leuchtgases an Schwefel ist der an Kohlensäure, die aber immerhin zu den Verunreinigungen des Leuchtgases gerechnet werden muss. Ist sie auch an und für sich nicht schädlich, was schon daraus hervorgeht, dass bei der Verbrennung des Gases der gesammte Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt wird, so wird doch die Leuchtkraft des Gases durch sie erheblich beeinträchtigt, da der in der Flamme abgeschiedene und das Leuchten bedingende Kohlenstoff der schweren Kohlenwasserstoffe dadurch zu Kohlenoxyd oxydirt wird. Diese Verringerung der Leuchtkraft wird zu 6—10 % der Gesamtleuchtkraft berechnet auf das Procent Kohlensäure angegeben. Im Allgemeinen ist man der Ansicht, dass über den Maximalgehalt an Kohlensäure keine Vorschriften zu machen seien, sobald nur das Gas die vorgeschriebene Leuchtkraft hat.

Ueber den Kohlensäuregehalt der verschiedensten Leuchtgase liegen zahlreiche Angaben vor, aus denen hervorgeht, dass er erheblichen Schwankungen von 0,1 bis über 3 Procent unterworfen ist. Nach 12 Analysen ¹⁾ von Leuchtgasen der verschiedensten Städte beträgt die durchschnittliche Kohlensäuremenge 1,50 Volumenprocent, ein grosser Theil dieser Gase, etwa zwei Fünftel, enthalten 2—3, je ein Fünftel der Gase enthalten unter 1, 1—2 und über 3 Procent.

Auch der Kohlensäuregehalt des Hamburger Leuchtgases ist seit dem November 1886 im Chemischen Staats-Laboratorium in monatlichen Zwischenräumen bestimmt worden. Die Analysen sind nach der Pettenkoferschen Methode, in neuerer Zeit nach Rüdorff, ausgeführt worden; Vergleichsanalysen ergaben vollkommene Uebereinstimmung beider Methoden.

In der folgenden Uebersicht sind die gefundenen Kohlensäuremengen, in Volumprocenten ausgedrückt, zusammengestellt:

¹⁾ Muspratt 6. 321.

	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	Durchschnitt.
Januar	—	1,15	1,26	1,17	1,27	1,70	1,35	1,10	1,28
Februar	—	1,15	1,00	1,21	1,04	1,57	1,15	1,03	1,16
März	—	1,03	0,90	1,21	1,05	1,06	1,25	1,02	1,08
April	—	0,88	0,84	1,15	1,30	1,05	1,10	1,03	1,05
Mai	—	1,17	0,87	1,08	1,05	1,07	1,57	0,98	1,11
Juni	—	1,45	1,12	1,18	1,04	1,13	1,69	0,90	1,21
Juli	—	1,21	1,12	1,33	1,77	1,30	1,79	0,86	1,34
August	—	1,07	1,03	1,54	1,76	1,17	1,74	0,99	1,33
September	—	1,09	1,07	1,10	1,20	1,63	0,88	0,98	1,14
October	—	1,10	0,97	1,24	1,33	1,10	0,82	0,98	1,08
November	1,12	1,09	0,79	1,04	1,16	1,20	0,98	1,00	1,05
December	0,98	1,20	0,87	1,04	1,34	1,66	0,96	1,10	1,14
Durchschnitt	1,05	1,13	0,99	1,18	1,28	1,30	1,27	1,00	1,16

Der Kohlensäuregehalt erscheint hiernach gering, der Durchschnitt sämtlicher Jahre beträgt nur 1,16. Die Jahresdurchschnitte schwanken nur innerhalb geringer Grenzen. Die Durchschnittszahlen der Monate weisen eine gewisse Regelmässigkeit auf; es findet zwei Mal im Jahr ein Sinken und Steigen des Kohlensäuregehalts statt, die Minima liegen im April und November, die Maxima im Januar und Juli. Eine Ursache für diese vielleicht nur zufällige Regelmässigkeit lässt sich nicht angeben.

Ammoniak.

Der Ammoniakgehalt des Hamburger Leuchtgases ist sehr gering, er lässt sich mit Sicherheit nur nachweisen und quantitativ bestimmen, wenn man mit grossen Gasmengen arbeitet.

1. 1060 Liter Gas¹⁾ wurden durch drei mit zusammen 26 ccm $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure gefüllte Péligotsche Röhren gesaugt und mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indicator zurücktitrirt. Verbraucht waren von dem Gase 3,40 ccm $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure entsprechend 0,00578 gr. Ammoniak oder 0,55 gr. in 100 cbm.
2. 1600 Liter Gas wurden in gleicher Weise durch $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure gesaugt und zurücktitrirt. Verbraucht 5,45 ccm $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure = 0,009265 gr. Ammoniak oder 0,58 gr. in 100 cbm.

Zeit des Versuchs Mai 1894. Durchschnitt aus beiden Bestimmungen

0,56 gr. Ammoniak in 100 cbm Gas.

¹⁾ Die hier wie sonst angegebenen Gasmengen sind stets auf 0° u. 760 mm Druck reducirt.

Schwefelwasserstoff und Acetylen.

Die seit dem Jahre 1886 vielfach vorgenommenen qualitativen Prüfungen des Hamburger Leuchtgases auf Schwefelwasserstoff haben stets dessen vollständige Abwesenheit erwiesen.

Im August 1893 wurden auch einige quantitative Analysen auf Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Bestimmung des Acetylens nach Winkler ausgeführt.

Das Gas passirte zunächst zwei mit concentrirter ammoniakalischer Silberlösung beschickte Volhardsche Absorptionsapparate, dann ein mit Platinasbest gefülltes, auf dunkler Rothgluth gehaltenes Verbrennungsrohr, dann wieder zwei mit Silberlösung beschickte Absorptionsapparate und gelangte dann in einer Gasuhr zur Messung.

Durchgesaugt wurden 45,4 Liter; der in den ersten beiden Vorlagen entstandene Niederschlag enthielt kein Schwefelsilber, er betrug nach Ueberführung in Chlorsilber 0,134 gr., entsprechend 0,013 gr. oder 10,5 cem Acetylen, das sind 0,0231 Volumprocent.

Der in den beiden letzten Vorlagen gebildete Niederschlag erwies sich als reines Schwefelsilber, das dem „organischen“ in Schwefelwasserstoff übergeführten Schwefel entstammte: seine Menge stand mit dem zu gleicher Zeit im Poleckschen Apparat bestimmten Gesamtschwefel in Uebereinstimmung.

Schwefelkohlenstoff.

Der Gesamtschwefelgehalt in allen Steinkohlengasen wird stets zu einem grossen Theil durch das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff bedingt. Der Schwefelkohlenstoff gelangt in das Leuchtgas, da die Bedingungen zu seiner Bildung bei der Retortenverkohlung namentlich gegen Ende der Operation vorhanden sind. Die immerhin mit Schwierigkeiten verknüpfte Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Leuchtgase wird im Allgemeinen, wenigstens in Deutschland nicht vorgenommen, da sich bei dem gewöhnlich niedrigen Schwefelgehalt, Unzuträglichkeiten bisher nicht gezeigt haben und eine Maximalgrenze für den Schwefelgehalt nicht festgesetzt ist. In England dagegen, wo der Schwefelgehalt des Gases in Folge der Zusammensetzung der Kohlen ein hoher und seine Entfernung aus dem Gase bis auf ein bestimmtes Maas vorgeschrieben ist, sind verschiedene Verfahren zur Absorption von Schwefelkohlenstoff im Gebrauch; sie beruhen im Wesentlichen auf Anwendung von Schwefelcalcium.

Zum qualitativen Nachweis des Schwefelkohlenstoffs im Hamburger Leuchtgas diente das von Vogel angegebene Verfahren.

c. 40 Liter Gas wurden durch zwei mit 20 ccm einer 10 procentigen eitelalkoholischen Kalilauge beschickte Péligotsche Röhren mit einer Geschwindigkeit von 4 Litern in der Stunde gesaugt, der Inhalt der Röhren verdampft, mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer gefällt, es entstand sofort ein reichlicher Niederschlag von xanthogensaurem Kupfer.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs wurde die von Post¹⁾ beschriebene auf der Hofmannschen Reaction mit Triäthylphosphin beruhende Methode zur Anwendung gebracht. Das Gas passirte zunächst eine Gasuhr, dann drei weite Proberöhren, die etwa 30 ccm einer 10 procentigen Natronlauge und darauf schwimmend einige ccm. einer 5 procentigen ätherischen Triäthylphosphinlösung enthielten. Das Gas wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 Litern die Stunde durchgesaugt. Beginnende Färbung des Aethers trat schon nach Durchgang von etwa 3 Litern ein, während Hofmann s. Z. im Londoner Gas beginnende Färbung erst nach Durchgang von 5½ Litern beobachtet hatte. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Aetherschicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, im Vacuum verdunstet, und der aus hellrothen Krystallnadeln bestehende Rückstand gewogen, und aus ihm der Schwefelkohlenstoff berechnet. Eine geringe Menge einer den Krystallen anhaftenden öligen Substanz konnte durch wiederholtes Lösen in Aether, in dem das Oel unlöslich war, und Eindunsten entfernt werden. Die Resultate waren folgende:

1. 30 Liter Gas hinterliessen so 0,0364 gr. Krystalle $(C_2H_5)_3P.CS_2$ entsprechend 0,0143 gr. Schwefelkohlenstoff. In 1 cbm. Gas waren daher 0,47 gr. Schwefelkohlenstoff oder 0,396 gr. Schwefel enthalten. Da das Leuchtgas zu jener Zeit (August 1893) 1,08 gr. Gesamtschwefel enthielt, so war von diesem etwa 37 % in Gestalt von Schwefelkohlenstoff vorhanden.
2. 53,5 Liter Gas lieferten 0,0410 gr. $(C_2H_5)_3P.CS_2$, entsprechend 0,0161 gr. Schwefelkohlenstoff; es enthielt demnach 1 cbm 0,301 gr. Schwefelkohlenstoff oder 0,254 gr. Schwefel. Da zur Zeit der Analyse (April 1894) das Gas 1,25 gr. Schwefel enthielt, so war von diesem etwa 20 % in Gestalt von Schwefelkohlenstoff vorhanden.

Man sieht, dass sowohl die Menge des Schwefelkohlenstoffs an sich, in 1 cbm 0,47 gr. und 0,30 gr., als auch noch mehr die auf die Gesamtschwefelmenge bezogene Procentzahl, im ersten Falle

¹⁾ Technische Analyse I G. 183.

ca. 37^o im zweiten 20^o, erheblich von einander abweichen, dass also nicht von einem hohen Schwefelgehalt an sich auch auf einen hohen Schwefelkohlenstoffgehalt und umgekehrt geschlossen werden kann. Ferner sieht man, dass im Hamburger Leuchtgase nur eine verhältnissmäßig geringe Menge des Gesamtschwefels in Form von Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, dass also der grösste Theil in Gestalt anderer organischer Schwefelverbindungen vermuthet werden muss.

Aehnliche Schwankungen im Schwefelkohlenstoffgehalt und in seinem Procentsatz gegenüber dem Gesamtschwefel sind auch s. Z. von Poleck¹⁾ im Breslauer Leuchtgase beobachtet worden; er fand in 5 Versuchen in 1 cbm:

1.	0,265 gr. Gesamtschwefel	0,120 gr. CS ₂	oder	45,2 %.
2.	0,295 „	„	0,234 „	„
3.	0,247 „	„	0,088 „	„
4.	0,273 „	„	0,127 „	„
5.	0,280 „	„	0,047 „	„

Volumetrische Analyse.

Die volumetrische Analyse wurde mit den Apparaten Hempels und nach der von ihm angegebenen Methode²⁾ ausgeführt, d. h. es wurde die Kohlensäure mit 33procentiger Kalilauge, die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure, der Sauerstoff theils mit Phosphor (Analyse 1—5) theils mit Pyrogallussäure (Analyse 6—9). Kohlenoxyd mit ammoniakalischem Kupferchlorür absorbirt. Methan und Wasserstoff wurden durch Verpuffung, Messen der Contraction und der gebildeten Kohlensäure, der Stickstoff durch Differenz bestimmt.

Es wurde gefunden:

	19/4	94.	20/4 a.	20/4 p.	21/4 a.	21/4 p.	25/4	27/4 a.	27/4 p.	30/4
Kohlensäure	1,20	1,30	1,30	0,95	1,30	1,20	1,15	1,20	1,30	1,30
Schwere Kohlen-										
wasserstoffe	3,75	3,40	3,40	2,85	3,20	3,20	3,95	3,80	3,30	3,30
Sauerstoff	0,40	0,00	0,90	0,70	0,80	0,35	0,50	0,60	0,20	0,20
Kohlenoxyd	7,20	7,00	6,40	6,30	7,00	6,65	6,40	6,70	7,00	7,00
Grubengas	—	29,00	28,90	31,60	—	31,90	31,20	29,50	30,80	30,80
Wasserstoff	—	50,50	52,30	54,10	—	49,50	50,90	54,70	51,95	51,95
Stickstoff	—	8,80	6,80	3,50	—	7,20	5,90	3,50	5,15	5,15

1) Fresenius, 21, 171.

2) Gasanalytische Methoden, S. 214.

Im Durchschnitt aus sämmtlichen Analysen:

	I.	II.
Kohlensäure	1,21	1,50
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	3,43	5,18
Sauerstoff	0,49	0,33
Kohlenoxyd	6,73	7,38
Grubengas	30,41	35,43
Wasserstoff	51,99	45,04
Stickstoff	5,83	3,52

In der Spalte II sind den Durchschnittszahlen des Hamburger Gases die Mittelzahlen von 12 Gebrauchsgasanalysen aus Musspratt V. 321 gegenübergestellt und zwar Heidelberger Gas aus Saarkohlen, Berliner, Breslauer und Charlottenburger Gas aus schlesischen Kohlen, ferner Hannoversches, Heidelberger, Dresdener, Königsberger, Londoner Gas, die letzten beiden aus englischen Kohlen, endlich zwei Mal Londoner Gas (Chartered u. Co. und Cannelgas London Parlamentshaus). Aus den Zahlen geht hervor, dass mit Ausnahme der schweren Kohlenwasserstoffe, auf denen allerdings hauptsächlich das Leuchtvermögen beruht, das Hamburger Gas nicht wesentlich von den übrigen abweicht. Mit den schweren Kohlenwasserstoffen bleibt es freilich ziemlich erheblich zurück und haben wir in der Litteratur nur noch das Dresdener Gas nach einer Analyse von Hempel¹⁾ gefunden, das einen noch niedrigeren Gehalt daran aufweist. Dieses Gas ist, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, auch sonst dem Hamburger sehr ähnlich:

Kohlensäure	1,5
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,0
Sauerstoff	1,4
Kohlenoxyd	8,0
Grubengas	33,4
Wasserstoff	48,7
Stickstoff	4,0

Einige Male wurden auch nach der von Hempel²⁾ angegebenen Methode die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe bestimmt und auch hier sehr niedrige Werthe gefunden, nämlich im Durchschnitt 0,55 %; das steht auch im Einklang mit der geringen Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen beim Abkühlen gegenüber anderen Gasen.

1) Schilling, Handb. d. Gasbel. S. 91.

2) Berichte d. D. chem. Ges. 1891. 1163.

Aus den oben gegebenen Durchschnittszahlen des Hamburger Gases berechnet sich die Verbrennungswärme nach Böckmann¹⁾ zu 5018 Calorien für 1 Liter.

Das spezifische Gewicht des Gases wurde in einer grösseren Versuchreihe sowohl mit dem Bunsen-Schillingschen Apparat, wie auch mit der Luxschen Gaswaage bestimmt, beide Apparate zeigten stets fast vollkommene Uebereinstimmung. Es wurden im Durchschnitt aus einer grossen Zahl von Bestimmungen gefunden

nach Bunsen Schilling $s = 0,389$ bei 15° und 760 mm,

nach Lux $s = 0,391$ bei 15° und 760 mm.

Das niedrige spezifische Gewicht steht im Einklange mit der gefundenen volumetrischen Zusammensetzung, ebenso entsprechen die im Physikalischen Staatslaboratorium mit dem Bunsenschen von Lummer-Brodhun verbesserten Photometer bestimmten Lichtstärken dem spezifischen Gewicht und der chemischen Zusammensetzung.

Condensationsproducte.

Da nach den oben beschriebenen Versuchen der Gesamtschwefelgehalt des Hamburger Leuchtgases nur zu etwa 20—40 % durch Schwefelkohlenstoff gedeckt wird, so war zu hoffen, da das Vorhandensein von anderen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen organischen Schwefelverbindungen kaum zu vermuthen ist, dass vielmehr derartige flüssige Verbindungen in Dampfform vorhanden seien und dass man sie durch starkes Abkühlen des Leuchtgases gewinnen könne.

Aehnliche Versuche sind im Jahre 1889 von St. Claire-Deville²⁾ mit Pariser Leuchtgas ausgeführt worden. Er fand durch Abkühlen auf -70° , wo die Tension des Benzols gleich 0 ist, in 1 cbm 35,48 gr aromatische Kohlenwasserstoffe dem Gewicht nach von folgender Zusammensetzung:

Benzol (Siedep. 81°)	73,13
Toluol (Siedep. 111°)	13,00
Xylol und höhere Kohlenwasserstoffe . .	8,75
Destillationsrückstand	3,97
Verlust	1,15
	100,00

Da die Kühlung auf -70° mit praktischen Schwierigkeiten verbunden ist, begnügten wir uns mit einer Kühlung auf etwa -10° , in

¹⁾ Chem. techn. Untersuchungsmethoden I, 974.

²⁾ Journ. f. Gasbel. 1889 S. 652.

der Annahme, dass die hierbei der Condensation entschlüpfenden Dämpfe hauptsächlich das Benzol und den Schwefelkohlenstoff treffen würden, höher siedende Verbindungen aber grösstentheils condensirt werden würden. Allerdings blieben die so erhaltenen Ausbeuten ausserordentlich hinter den Devilleschen zurück, was jedoch wohl ebenso der Verschiedenheit der verwendeten Leuchtgase wie der beträchtlich höheren Abkühlungstemperatur zuzuschreiben sein wird.

Zur vorläufigen Orientirung wurde mit Chlorcalcium getrocknetes Leuchtgas durch ein auf etwa -10° abgekühltes U-rohr geleitet und so nach einigen Stunden eine geringe Menge einer wasserhellen stark lichtbrechenden Flüssigkeit erhalten, die vorwiegend aus Benzol bestand. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab darin 0,36 % Schwefel.

Zur Gewinnung grösserer Mengen dieser Flüssigkeit wurde der Versuch mit mehreren Condensationsröhren wochenlang fortgesetzt und so nach 4 Wochen 28,9 gr., nach weiteren 4 Wochen noch 19,4 gr. Flüssigkeit erhalten. Das Verhältniss der Gasmenge zur condensirten Flüssigkeit wurde an einigen Tagen auch quantitativ verfolgt. Die Ausbeute war eine ausserordentlich minimale. Es wurden nämlich erhalten:

1. aus 115 Litern bei einem Strom von 24 Litern in der Stunde bei -9° 0,03 gr. oder 0,26 gr. aus 1 cbm.
2. aus 330 Litern bei einem Strom von 70 Litern in der Stunde bei -10° 0,08 gr. oder 0,24 gr. aus 1 cbm.
3. aus 230 Litern bei einem Strom von 46 Litern in der Stunde bei -7° 0,04 gr. oder 0,17 gr. aus 1 cbm.
4. aus 480 Litern bei einem Strom von 82 Litern in der Stunde bei -7° 0,075 gr. oder 0,16 gr. aus 1 cbm.

Der Durchschnitt ist etwa 0,21 gr. Flüssigkeit aus 1 cbm Leuchtgas.

Bei diesen niedrigen Ausbeuten glaubten wir auch die Bunsensche Methode, Saugen des Gases durch eithen Alkohol, versuchen zu sollen. Bunsen¹⁾ hat so aus 1 cbm Heidelberger Gas 12 gr. einer aus fast reinem Benzol bestehenden Flüssigkeit erhalten. In gleicher Weise erhielt Fischer aus Hannoverschem Leuchtgas 10,8 cem flüssige Kohlenwasserstoffe aus 1 cbm, daraus 2,5 gr. Benzol.

Ein Versuch mit Hamburger Leuchtgas hat, entsprechend der durch unmittelbare Condensation erhaltenen geringen Ausbeute auch hierbei ein sehr ungünstiges Resultat ergeben.

¹⁾ Gasometrische Methoden G. 137.

Der Versuch war so angeordnet, dass das Gas zunächst eine Experimentirgasuhr und dann zwei Chlorecalciumröhren durchstrich. Dann trat es durch ein Gabelrohr in zwei Gasströme getheilt, in je ein Pettenkofersches etwa 1 m langes und 3 cm weites Rohr, das mit eitlem Alkohol gefüllt war. Von hier gelangte es in eine mit eitlem Alkohol beschickte Waschflasche und von dort in die Saugpumpe. Die vom Alkohol aufgenommenen Kohlenwasserstoffe wurden nach der Bunsenschen Vorschrift abgeschieden und gesammelt. Erhalten wurden aus 1 cbm Gas nur 3.08 gr. einer Flüssigkeit, die genau dasselbe Verhalten wie die durch Abkühlung gewonnene zeigte.

Obwohl die Ausbeute eine etwa fünfzehnmal grössere war als bei der Abkühlung und sich sicher durch Abkühlen des Alkohols noch erhöhen lässt, kehrten wir doch zu dem ersten Verfahren zurück, da das Gas nur in einem langsamen Strom durch den Alkohol gesaugt werden kann; das Durchleiten von 1 cbm Gas nahm mehrere Tage in Anspruch.

Die gewonnenen Oele wurden nunmehr einer vielfachen, sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und hierbei aus den erhaltenen 28,9 gr. und 19,4 gr. folgende Fractionen gewonnen:

Siedepunkt	bis 85°	5,6 gr.	} 41,2 %	2,1 gr.	} 29,4 %
	85—95°	6,3 gr.		3,6 gr.	
	95—110°	3,6 gr.	} 21,8 %	2,1 gr.	} 20,1 %
	110—125°	2,7 gr.		1,8 gr.	
	125—140°	3,0 gr.	10,4 %	2,5 gr.	12,8 %
	140—155°	3,0 gr.	} 20,8 %	2,5 gr.	} 33,0 %
	155-c.200°	3,0 gr.		3,9 gr.	
Rückstand und Verlust		1,7 gr.	5,8 %	0,9 gr.	4,6 %
		28,9 gr.	100,0	19,4 gr.	99,9

Eine nähere Untersuchung der einzelnen Fractionen bis zum Siedepunkt 140° ergab, dass sie hauptsächlich Benzol, Toluol und Xylole enthielten. Die Fractionen 140—155° und 155—200° verharzten zum grossen Theil auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, die erste dieser Fractionen enthielt in erheblicher Menge Styrol, die zweite das von Krämer und Spilker¹⁾ im Steinkohlentheer entdeckte Inden. Um festzustellen, ob und in welchen Mengen annähernd organische Schwefelverbindungen vorhanden seien, wurden mit einzelnen dieser Fractionen Schwefelbestimmungen nach Carius ausgeführt und hierbei in der Fraction 1, Siedep. bis 85°, 0,96 % Schwefel, in der Fraction 3, Siedep. 95—110°, 0,87 %, in der Fraction 4, Siedep.

1) Ber. d. D. chem. Ges. 23, 3276.

110—125°, 0,51 % und in der Fraction 7, Siedep. über 155°, 0,47 % Schwefel gefunden. Man sieht, wie mit Erhöhung des Siedepunktes der Schwefelgehalt stetig abnimmt.

Es war anzunehmen, dass in der ersten Fraction der Schwefelgehalt hauptsächlich durch das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff bedingt sei. Eine Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs darin mit Triäthylphosphin ergab aus 2,6550 gr. 0,0331 gr. $(C_2H_5)_3PCs_2$, entsprechend 0,01297 gr. Schwefelkohlenstoff oder einen Gehalt von 0,488 % Schwefelkohlenstoff. Diese Menge entspricht 0,41 % Schwefel. Da aber im Ganzen 0,96 % Schwefel in dieser Fraction gefunden worden waren, so mussten etwa 0,5 %, also mehr als die Hälfte, in Form anderer Schwefelverbindungen vorhanden sein.

Die Vermuthung lag nahe, diesen Schwefel einem Gehalt an Thiophen und seinen Homologen zuzuschreiben. In der That gaben die Fractionen 1 — 3 sehr scharf und deutlich die bekannte Thiophenreaction mit Isatin und Schwefelsäure, in den höheren Fractionen wurde die Reaction immer schwächer und undeutlicher und wurde schliesslich durch die schon mit conc. Schwefelsäure allein eintretende Färbung und Verharzung verdeckt.

Der Nachweis für das Vorhandensein des Styrols in der Fraction 6 wurde durch die Bildung des Styroldibromids, der Nachweis des Vorhandenseins von Inden in der Fraction 7 durch Bildung des Paraindens geführt.

Die geringen Mengen des von uns in kleinem Maasstabe dargestellten Condensationsproductes würden nicht zu einer Fortsetzung dieser Versuche ausgereicht haben; wir sind daher der Direction der hiesigen Gaswerke zu grossem Dank verpflichtet, dass sie uns durch Ueberweisung einer grösseren Menge die Weiterführung der Untersuchung ermöglicht hat.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das gelieferte Condensationsproduct nach entsprechender Reinigung qualitativ mit dem unseren übereinstimmte, schritten wir zu einer rationelleren Untersuchung, indem wir vor der Fractionirung die etwa vorhandenen basischen Körper und die Verbindungen sauren Charakters (Phenole u. s. w.) entfernten.

Die basischen Körper.

Die rohen Oele wurden zur Entfernung der basischen Bestandtheile mit zweiprocentiger Salzsäure mehrmals geschüttelt, die sauren Auszüge eingedampft und zur Entfernung des etwa mechanisch mitgerissenen nicht basischen Oels sauer mit Aether ausgeschüttelt.

Hierauf wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Destillat, das keine Oeltröpfchen erkennen liess, bläute stark rothes Lackmuspapier und besass den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade eingedampft und dann über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich nadelförmige, an der Luft sofort zerfliessende Krystalle gebildet, sie wurden in wenig Wasser gelöst und fractionirt mit Platinehlorid gefällt.

1. und 2. Fällung, orangegelbes Krystallpulver, das bei 180° unter Zersetzung zu schmelzen begann. Der Platingehalt betrug 39,64 %, demnach wahrscheinlich ein Gemisch von Platinsalmiak (44 % Pt.) und Pyridin- oder Picolin-Platinehlorid (34,5 % Pt.).

3. Fällung, orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt 177—179°, Platingehalt 33,06 %, Picolinplatinehlorid verlangt 33,0 % Pt. Schmelzpunkt des α -Picolinplatinehlorids 178°.

4. Fällung, orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt 240—241°, demnach Pyridinplatinehlorid.

5. Fällung, orangerothe Krystalle, die bei e. 180° zu schmelzen begannen, aber erst bei 240° vollständig geschmolzen waren, demnach wahrscheinlich ein Gemisch von Pyridin- und Picolinplatinehlorid.

6. Fällung, orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt 180—196°, demnach vermuthlich ein Gemisch von α -Picolinplatinehlorid und β -Picolinplatinehlorid. (Smp. 195°).

7. Fällung, orangerothe Krystalle, bei 180—185° schmelzend, also wohl wesentlich α -Picolinplatinehlorid.

Die Gesamtmenge der in dem Rohöle befindlichen Basen betrug etwa 0,1 %.

Die Körper sauren Charakters.

Nach Entfernung der Basen wurden die rohen Oele mehrere Male mit dreiprocentiger Kalilauge ausgeschüttelt. Die vom Oel getrennte klare, rothbraune alkalische Lösung wurde bis zur sauren Reaction mit verd. Schwefelsäure versetzt und die getrübbte Flüssigkeit so lange mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnahm. Der Aether hinterliess ein dunkelgefärbtes stark phenol- und etwas rettigartig riechendes Oel, das ziemlich constant unter theilweiser Zersetzung bei etwa 220° sott, hierbei vollständig wasserhell übergang, sich an der Luft aber sehr bald roth bis braun färbte. Die Ausbeute war nur gering, sie betrug etwa 0,4 % des angewandten Oels.

In alkoholischer Lösung gab das Oel mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne, nach dem Verdünnen mit Wasser eine schwach bläuliche Färbung. Diese Eigenschaften würden ungefähr auf Metaxylenol (1.3.4) stimmen, das Jacobsen ¹⁾ in ähnlicher Weise beschreibt. Doch gab eine Verbrennung keine darauf stimmenden Zahlen, es wurden nämlich erhalten aus 0,1771 gr. 0,4804 gr. Kohlensäure und 0,1068 gr. Wasser, daraus berechnet sich 73,97 % Kohlenstoff und 6,72 % Wasserstoff; Xylenol verlangt 78,7 und 8,2 %.

Mit rauchender Salpetersäure zersetzt sich der Körper explosionsartig.

Nach der Farbenreaction und dem Siedepunkte könnte auch noch Guajacol und Kreosol in Frage kommen.

Das phenolartige Oel enthielt ausserdem auch Schwefel. Eine Schwefelbestimmung nach Pearson ergab einen Schwefelgehalt von 0,97 %.

Der Schwefelgehalt ist wahrscheinlich durch in geringer Menge vorhandene Thiophenole bedingt, in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Quecksilberchlorid oder alkoholischem Bleiacetat versetzt, erhält man auf Zusatz von Wasser einen deutlichen weissen Niederschlag.

Die indifferenten Körper.

Die von den basischen und sauren Bestandtheilen befreiten Oele wurden nunmehr mit dem Le Belschen Aufsatz einer mehrfachen sorgfältigen Destillation unterworfen und hierbei folgende Fractionen erhalten:

1) bis 100°	10,8 %
2) 100—130°	8,4 „
3) 130—160°	11,3 „
4) 160—190°	22,7 „
5) über 190°	46,8 „
	100,0 %

Die über 190° siedende Fraction enthielt etwa zur Hälfte Naphthalin, das von diesem getrennte Oel konnte noch keiner näheren Untersuchung unterzogen werden, seine Bearbeitung ist aber in Angriff genommen.

Die Fraction 3 vom Siedepunkt 130—160° wurde einer weiteren sorgfältigen Fractionirung unter Anwendung des Le Belschen Aufsatzes unterzogen und hierbei zu etwa 19% ein constant bei 144—146° siedendes Oel erhalten. Dieses Oel zeigte alle Eigen-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 11. 374.

schaften des Styrols C_8H_8 . Bei einer directen Titration der ursprünglichen bei 130—160° siedenden Fraction mit Brom, konnte ihr Gehalt an Styrol zu etwa 11% festgestellt werden, während Krämer und Spilker ¹⁾ im Rohxylole des Steinkohlentheers etwa 6% Styrol gefunden haben, das Condensationsproduct ist demnach doppelt so reich an Styrol als das Rohxylole des Steinkohlentheers. Obgleich die isolirte Fraction nahezu den Siedepunkt des Styrols (145—146°) besitzt, so besteht sie doch noch bei Weitem nicht aus reinem Styrol, es zeigt sich dies besonders bei der Polymerisation mit conc. Schwefelsäure, die nur langsam und weniger glatt wie bei dem synthetischen Styrol verläuft, auch die Ausbeute an Styroldibromid bleibt weit hinter der theoretischen zurück; so wurden aus 5,6 gr. des Oels beim Bromiren in chloroformiger Lösung nach Glaser ²⁾ nur 4 gr. festes Dibromid erhalten, anstatt der nach der Theorie zu erwartenden 14,2 gr. Theilweise mag diese schlechte Ausbeute begründet sein in der gleichzeitigen Bildung eines flüssigen Dibromids (?), das nach den Beobachtungen Zinckes ³⁾ neben dem festen Dibromid entsteht. Wir erhielten neben den 4 gr. festen Dibromids noch 4,5 gr. eines braunen, stark riechenden Oels, sind aber im Zweifel, ob dies thatsächlich aus einem flüssigen bromirten Styrol oder nicht vielmehr wenigstens zum grössten Theil aus nicht bromirten gesättigten Kohlenwasserstoffen, die in dem ursprünglichen Oel enthalten sind, besteht. Weitere Untersuchung soll über diesen Punkt Aufklärung geben.

Das feste Dibromid stellte aus 80procentigem Alkohol umkrystallisirt feine weisse Krystallnadeln dar, die bei 73,5—74° schmolzen und bei der Analyse 60,40 % Brom ergaben statt der von der Theorie geforderten 60,60 %.

Die Fraction 4 vom Siedepunkt 160—190° besteht der Hauptmenge nach aus Inden C_9H_8 .

Das Inden wurde von Krämer und Spilker ⁴⁾ in den zwischen 175—185 siedenden Antheilen des Steinkohlentheers entdeckt; im Leuchtgas kommt es gleichfalls in erheblicher Menge vor.

Zu seiner Gewinnung wurde die bei 160—190° siedende Fraction des Condensationsproductes einer vielfachen Destillation mit dem Le Belschen Aufsatz unterworfen und das bei 176—182° Uebergehende gesondert aufgefangen. Das sich abscheidende Naphtalin wurde durch Ausfrieren nach Möglichkeit beseitigt. Die Fraction

1) Ber. d. D. chem. Ges. 23. 3282.

2) Ann. Chem. Pharm. 154. 154.

3) Ann. Chem. Pharm. 216. 288.

4) Ber. d. D. chem. Ges. 23. 3276.

176—182° vergrösserte sich bei jedesmaligem Durchsieden und betrug nach siebenmaliger Destillation 42 0/0 der Gesammtmenge. Sie stellte ein farbloses, leicht bewegliches Oel von angenehmem Geruch dar, das bei Berührung mit conc. Schwefelsäure sich augenblicklich unter Rothfärbung in das feste Parainden verwandelte. Von Krämer und Spilker wurde das Parainden als harzartiger Körper erhalten, wenn eine ätherische Indenlösung mit conc. Schwefelsäure versetzt, dann mit Natronlauge gewaschen und der Aether verdunstet wurde. Das so gewonnene Parainden enthielt noch über 2 0/0 Schwefelsäure und konnte bei der trockenen Destillation nicht in Inden zurückverwandelt werden.

Wir haben das Parainden auf folgende Weise vollständig rein und schwefelfrei erhalten. Wir vermischten kleine Portionen bis zu 10 gr. der Fraction 176—182° in einer mit Eis gekühlten Porzellanschale sehr langsam unter Umrühren mit conc. Schwefelsäure, bis keine Harzabscheidung mehr bemerkbar war. Die so gebildete klebrige, dunkelrothe Masse wurde darauf mit Eiswasser durchgeknetet, bis sie fast weiss geworden, durch Waschen mit Wasser von anhaftender Schwefelsäure befreit und mit 4procentiger Natronlauge behandelt, um etwa gebildete Sulfosäuren zu entfernen, hierauf wieder mit Wasser ausgewaschen und zwischen Leinwand ausgepresst. Es stellte nunmehr eine röthlich weisse amorphe Masse dar. Diese wurde nun in kleinen Mengen in möglichst wenig Aether gelöst und in einen Ueberschuss von eitlem Alkohol hineinflütrirt. Das Parainden scheidet sich dann in leichten, weissen, voluminösen Flocken aus. Nach zwölfstündigem Stehen wurde filtrirt und mit kaltem eitlem Alkohol nachgewaschen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis das Product schneeweiss geworden war. Es stellt in reinem Zustande ein amorphes, leichtes Pulver dar, das bei etwa 150° zusammensintert und bei 161—164° schmilzt. Es ist in Aether, auch in der Kälte sehr leicht löslich, in kaltem eitlem Alkohol unlöslich, in warmem sehr schwer löslich, Chloroform und Benzol lösen es leicht. Krystallinisch wurde es nicht erhalten, aber vollständig schwefelfrei, wie ein quantitativer Versuch nach Carius erwies.

Die Verbrennung einer drei Mal nach obigem Verfahren gereinigten Probe gab folgendes Resultat: Angewandt: 0,2406 gr., erhaltene Kohlensäure: 0,8170 gr., Wasser: 0,1522.

Berechnet für:	Gefunden:
(C ₉ H ₈) n	
C = 93,10 %	92,68 %
H = 6,89 „	7,02 „

Durch Destillation im luftverdünnten Raum kann das Parainden zum grossen Theil in Inden zurückverwandelt werden; gleichzeitig bildet sich hierbei ein in Nadeln krystallisirender Körper, dessen weitere Untersuchung wir uns vorbehalten. Neben dem Parainden etwa 45 % entsteht bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure aus der Fraction 176—182^o in geringer Menge eine in Nadeln krystallisirende Säure und sehr kleine Mengen eines stark riechenden mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels. Beide sollen noch näher untersucht werden.

Ueber die Schädlichkeit des Schwefelgehalts im Leuchtgase.

Aus den vorstehend geschilderten Versuchen geht hervor, dass der Schwefelgehalt des Hamburger Leuchtgases zum grossen Theil durch einen Gehalt an Schwefelkohlenstoff bedingt wird, dass aber auch Thiophen und seine Homologen und wahrscheinlich auch Thiophenole dazu wesentlich beitragen. Wenn es bisher nicht gelungen ist, diese anderen organischen Schwefelverbindungen in reinem Zustande zu isoliren und ihre chemische Natur festzustellen, so findet dies seine Erklärung und Entschuldigung darin, dass sie nur in verschwindend geringen Mengen im Leuchtgase vorkommen und dass gewaltige Massen Gas verarbeitet werden müssten, um sie in genügender Quantität zu erhalten. Trotzdem sollen diese Versuche, da wir noch über grössere Mengen des Condensationsproductes verfügen, fortgesetzt werden. Die Feststellung ihrer Natur hat auch nur ein mehr wissenschaftliches Interesse, denn wenn sich die thatsächliche Schädlichkeit eines hohen Schwefelgehaltes erweisen lässt, so wird man in der Praxis weniger darauf bedacht sein, durch besondere Reinigungsverfahren diese Verbindungen aus dem Leuchtgase zu entfernen, als vielmehr durch Auswahl passender Kohlen und durch die Art der Vergasung, ihre Bildung nach Möglichkeit zu verhindern suchen.

Was diese Schädlichkeit des Schwefels im Leuchtgase anbetrifft, so ist darüber nach Schilling¹⁾ viel „gefabelt“ worden, nach ihm ist eine solche Schädlichkeit vollständig zu verneinen, wobei er allerdings von der Annahme ausgeht, dass der Schwefelgehalt die in England zulässige Grenze von 0,57 gr. im cbm nicht übersteige und der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrenne. Ebenso wies Pettenkofer²⁾ nach, wiederum unter der Annahme, dass der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrenne, dass diese Verunreinigung

¹⁾ Handb. f. Gasbel. S. 175.

²⁾ Journ. f. Gasbel. 1885. S. 825.

in Folge der natürlichen Ventilation nicht wahrnehmbar und daher nicht schädlich sei. Gegen diese Ansichten und namentlich gegen die von Schilling¹⁾ angestellten Berechnungen wird sich ein ernstlicher Einwand kaum erheben lassen, wenn thatsächlich der Schwefel im Leuchtgas nur zu Schwefeldioxyd und nicht entweder vollständig oder doch in erheblicher Menge auch zu Schwefelsäure verbrennt. Ist aber letzteres der Fall, dann nimmt die Frage ein ganz anderes Gesicht an; das zunächst in der Flamme entstandene Schwefeltrioxyd wird mit dem gleichfalls gebildeten oder in der Luft vorhandenen Wasserdampf zu feinen Tröpfchen von Schwefelsäure zusammentreten, die selbst durch eine starke Ventilation nur unvollkommen abgeführt werden. Sie werden sich aus der Luft allmählig auf die feste Umgebung niederschlagen, sich mit der Zeit zu beträchtlichen Mengen ansammeln und bei angreifbaren Stoffen ein stets sich steigernes Zerstörungswerk vollziehen. Ob auch hygienische Bedenken in dieser Hinsicht zu hegen seien, wollen wir ärztlichem Urtheil überlassen, wir neigen der Meinung zu, dass die in der Luft schwebende Schwefelsäure, so lange der Gehalt des verbrannten Gases an Schwefel nur ein geringer war, sich in niedrigen Grenzen bewegen wird, selbst bei längerem Athmen derartiger Luft wird verhältnismässig wenig Schwefelsäure in die Lungen gelangen und da die Zeit der Einwirkung stets eine beschränkte bleibt, so wird der Körper, wenigstens bei gesunden und kräftigen Personen, sobald er die schwefelsäurehaltige Luft verlässt, diese sehr schnell ohne Schaden wieder eliminiren; man denke nur an die erheblichen Mengen von Säuredämpfen, die man oft in den chemischen Laboratorien ohne besondere Behelligung einathmet. Ein Anderes jedoch ist es mit vielen unbelebten organischen Stoffen und mit Pflanzen, hier wird allmählig eine Anreicherung an Schwefelsäure stattfinden, die schliesslich, früher oder später, je nach der Natur und Empfindlichkeit der Gegenstände, zur Schädigung führen muss. Jedenfalls scheint der Umstand, dass viele Gewebe, und vor allem Leder und die meisten Pflanzen, bei Benutzung eines stark schwefelhaltigen Gases zu Grunde gehen, in der Bildung von Schwefelsäure seinen Grund zu haben.

Es spitzt sich daher die Frage zunächst dahin zu: verbrennt der im Leuchtgas enthaltene Schwefel zu Schwefeldioxyd oder verbrennt er vollständig oder auch nur in erheblicher Menge zu Schwefelsäure?

Der Nachweiss, dass sich beim Verbrennen von Leuchtgas Schwefelsäure bildet, ist zuerst in Hamburg und zwar von Ulex²⁾ geführt worden;

¹⁾ loc. cit. 176.

²⁾ Deutsche Industrieztg. 1870. 370.

von ihm stammt der viel gesehene und bestaunte Vorlesungsversuch, dass an einer mit kaltem Wasser gefüllten und mit einem Bunsenbrenner erhitzten grossen Platinschaale sich nach einigen Stunden Tröpfchen von conc. Schwefelsäure ansammeln, deren Identität nicht nur durch Chlorbaryum, sondern sogar durch Verkohlen von Papier und anderen durch Schwefelsäure angreifbaren Stoffen festgestellt werden kann. Diese Versuche stammen aus der Zeit vor 1870, da aber durch sie diese wichtige Frage zuerst aufgeworfen wurde, die Untersuchungen sich auch auf Hamburger Gas beziehen und Ulex¹⁾ seine Beobachtungen mit grossem Scharfsinn interpretirte, so mögen einige seiner Ausführungen wörtlich angeführt werden:

„Dass das rohe Steinkohlengas Schwefel enthält, ist eine allbekannte Thatsache. Der Schwefelkies fehlt in keiner Steinkohle und der Schwefel desselben geht in verschiedenen Verbindungen in das Gas über. Eine dieser Verbindungen, das Schwefelwasserstoffgas, wird durch den Reinigungsprozess vollständig aus dem Gase entfernt; eine andere, der Schwefelkohlenstoff, dagegen nicht; er bleibt gleichzeitig mit stickstoffhaltigen Verbindungen darin zurück, und verleiht wesentlich dem Gase jenen eigenthümlichen Geruch, durch welchen es sich unverbrannt, so leicht bemerklich macht.

Die Gegenwart dieser Schwefelverbindung im Gase lässt sich in folgenden verschiedenen Weisen praktisch ermitteln.

Füllt man eine Platinschaale etwa mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, und erhitzt sie so lange über einem Bunsenschen Gasbrenner bis das Wasser verdampft ist, so findet man aussen an der Schaale, da wo die Flamme den Boden derselben berührt, eine schmierige Flüssigkeit, welche sich als concentrirte Schwefelsäure erweist.

Einen zweiten Nachweis vom Schwefelgehalt des gereinigten Kohlengases kann man sich von den Lampengläsern verschaffen. Nach kurzer Zeit des Gebrauchs beschlagen sie sich inwendig weiss und zeigen stellenweise Incrustationen. Spült man sie mit Wasser aus, so findet man in diesem schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Zuletzt noch folgenden überraschenden Nachweis. Haben in einem Zimmer einige Abende über eine oder mehrere Gasflammen gebrannt, so braucht man nur mit den Fingerspitzen an einer Fensterscheibe mehrmals hin- und herzureiben und diese mit

1) Journ. f. Gasbel. 1870. 537.

destillirtem Wasser abzuspülen, um eine Lösung zu erhalten, welche auf Zusatz von Chlorbaryum weiss und milchig von schwefelsaurem Baryt, — und auf den von Kalium-Quecksilber-Jodid, ziegelroth wird. — Werden Fenster eines Zimmers, in welchem Gas brennt, etwa 8 Tage hindurch nicht abgewaschen, so bemerkt man auf denselben, im Schein der Sonne, Tausende kleiner glänzender Krystalle, welche die eben angeführten Reactionen geben und sich als schwefelsaures Ammoniak erweisen, welches, da die Lösung sauer reagirt, Ueberschuss an Schwefelsäure hat.

Dem Inhalt der Zimmerluft an sauren schwefelsauren Ammoniakdämpfen ist es höchstwahrscheinlich zuzuschreiben, weshalb Pflanzen so schwer in derselben zu ziehen sind und oftmals in ihr absterben und weshalb Personen mit empfindlichen Respirationsorganen über Trockenheit der Luft in Zimmern, wo Gas gebrannt wird, klagen, während in Wirklichkeit die Feuchtigkeit derselben durch brennendes Gas so bedeutend vermehrt wird.“

A. Vogel¹⁾ hat den Ulexschen Versuch noch dahin erweitert, dass er die Bildung von Schwefelsäure auch beim kurzen Erhitzen kleiner Platinschaalen durch Baryumchlorid nachwies. Von E. v. Meyer²⁾ ist später darauf aufmerksam gemacht worden, dass diese Bildung von Schwefelsäure sogar zu einer Fehlerquelle bei der chemischen Analyse werden kann und zwar nicht nur bei Anwendung von Platinschaalen sondern auch von Porzellanschaalen. Ferner hat Lieben³⁾ die oft beobachtete Abnutzung der zu Wasserbädern in den Laboratorien verwendeten Gefässe aus Kupfer und Eisen zum Theil auf die durch die Gasflammen gebildete Schwefelsäure zurückgeführt. Endlich ist von Young⁴⁾ in einer uns leider im Original nicht zugänglichen Arbeit der Beweis von der Bildung der Schwefelsäure im brennenden Leuchtgas erbracht worden. Trotzdem ist die aus diesen Beobachtungen gezogene Schlussfolgerung, dass beim Brennen von Steinkohlengas in der Flamme freie Schwefelsäure gebildet werde, von Neuem in jüngster Zeit von E. Priwoznik⁵⁾ auf das Entschiedenste bestritten worden, nach ihm soll die Bildung freier Schwefelsäure in der Gasflamme an sich überhaupt nicht eintreten, sondern nur Bildung von Ammoniumsulfat, freie Schwefelsäure trete erst auf in der nicht leuchtenden Bunsenflamme an der Platinschaale und hier soll die Bildung der freien Schwefel-

1) N. Rep. Pharm. 20. 335.

2) Journ. f. prakt. Chemie 1890. 270.

3) Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften in Wien 13. 292.

4) Jahresber. 1876. 970.

5) Ber. d. D. chem. Ges. 25. 2200 u. 2676.

säure von der Natur des Materials, aus dem die zu den Versuchen verwendeten Schaaalen bestehen, abhängen, sie soll bewirkt werden durch den von den starren Körpern absorbirten Luftsauerstoff und daher komme es, dass Platin, das in ausserordentlich starkem Maasse die Fähigkeit besitze, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten, die Bildung von Schwefelsäure unter den geschilderten Bedingungen in besonders hohem Grade verursache, während Schaaalen aus Porzellan oder emailirtem Eisen bei keiner wie immer gewählten Stellung und Grösse der Flamme Schwefelsäuretröpfchen in deutlich wahrnehmbarer Menge hervorbringe. Diese Annahmen beruhen jedoch auf einem Irrthum denn thatsächlich ist die Bildung der Schwefelsäure von dem Material an dem die Verdichtung stattfindet, fast vollständig unabhängig und wenn es auch uns nicht gelungen ist, die Bildung von Tröpfchen conc. Schwefelsäure an Porzellanschaalen z. B. hervorzubringen, so hat dieser Misserfolg mit dem fehlenden Absorptionsvermögen des Materials für Sauerstoff absolut nichts zu thun, sondern findet in Folgendem weit ungezwungenere Erklärung. Die Schwefelsäure bildet sich bereits in der Flamme und wird zunächst mit den Wasserdämpfen an der kalt gehaltenen Platinschaale niedergeschlagen, nach einiger Zeit erwärmt sich aber das Platin durch die es umspülenden Flammengase, aber bei seinem starkem Wärmeleitungsvermögen werden selbst die äussersten Schichten des Metalls nur wenig über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, Wasser wird sich daher nicht mehr niederschlagen, wohl aber die gebildete Schwefelsäure, deren Siedepunkt selbst an der äussersten Schicht des Metalls niemals erreicht wird. Anders bei Porzellan oder auch emailirtem Eisen, hier ist die Wärmeleitung des Materials so gering, dass die mit den Flammengasen unmittelbar in Berührung kommende äusserste Schicht weit über den Siedepunkt des Wassers und sogar über den der Schwefelsäure kommt und die Schwefelsäuredämpfe werden nicht verdichtet. Dass die Schwefelsäure aber thatsächlich gebildet wird, lässt sich durch folgenden Versuch nachweisen: man brenne unter einer grösseren Porzellanschaale, die durch stetig zu- und ablaufendes kaltes Wasser gekühlt wird, einige Zeit eine mittlere Bunsenflamme und Sorge durch Schiefstellen der Schaale dafür, dass das am Boden condensirte Wasser in ein untergestelltes Gefäss abfliessen kann. Dieses Wasser zeigt schon nach kurzer Zeit saure Reaction und giebt mit Salzsäure angesäuert und einem Tropfen Chlorbaryum versetzt deutliche Trübung.

Ogleich bei dieser Anordnung des Versuchs gewiss nur ein kleiner Theil der gebildeten Schwefelsäure condensirt wird, haben wir ihn doch auch quantitativ anstellen zu sollen geglaubt.

100 Liter Gas wurden in der geschilderten Weise verbrannt, das condensirte Wasser gesammelt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, es wurden erhalten 0,0272 gr. BaSO_4 entsprechend 0,0114 gr. H_2SO_4 oder aus 1 cbm. 0,114 gr. Das verwendete Gas hatte zur Zeit des Versuchs einen Schwefelgehalt von 1,25 gr. im cbm., wäre dieser Schwefel vollständig zu Schwefelsäure verbrannt, so hätten 3,825 gr. Schwefelsäure gebildet werden müssen, von diesen wären dann nur 2,98 % verdichtet worden, das übrige in die Luft entwichen.

Eine bessere Ausbeute erhält man allerdings bei Anwendung einer Platinschaale, aber wie aus später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, liegt dies nur an der vollkommeneren Condensation. 100 Liter Gas wurden unter der mit Wasser gefüllten Platinschaale, deren Inhalt nicht ganz bis zum Sieden erhitzt war, verbrannt und die gebildeten Schwefelsäuretröpfchen abgespült und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt. Erhalten wurden 0,0555 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,0233 gr. H_2SO_4 , d. i. 6,09 % von der möglichen Menge.

Ebenso wie Porzellan verhält sich auch Glas, hier lässt sich die Bildung der Schwefelsäure in folgender zu einem Vorlesungsversuch geeigneten Weise zeigen: man erhitze einen mit kaltem Wasser gefüllten 2 Literkolben kurze Zeit über einer grossen Bunsenflamme, das an ihm niedergeschlagene Wasser zeigt saure Reaction und giebt mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Chlorbaryum versetzt deutlichen Niederschlag. Die so condensirte Menge Schwefelsäure ist ausserordentlich gering. Spült man die saure Flüssigkeit von dem Kolben auf ein Uhrglas und dampft zur Trockne, so hinterbleiben deutliche Krystallisationen von saurem schwefelsauren Ammoniak neben freier Schwefelsäure. Bei 10maliger Wiederholung des Versuchs mit je 3 Liter Gas wurde im Ganzen ein Rückstand von 0,004 gr. erhalten, der, trotzdem man deutlich mit der Loupe die feinen Krystallnadeln des sauren Ammonsulfats erkennen konnte, mit Nessler's Reagenz nur schwach die Ammoniakreaction gab, während die Schwefelsäurereaction sehr deutlich eintrat. Um bei Hamburger Gas überhaupt die Schwefelsäurereaction eintreten zu lassen, genügt ein Erhitzen von wenigen Secunden und das Verbrennen von einem Liter Gas.

E. Priwoznik hat die von ihm angenommene Wirkung des Platins noch durch das folgende Experiment zu erweisen versucht: Er hat über eine Schwefeldioxyd entwickelnde Lösung eine mit der Alkoholflamme oder brennender Kohle glühend gemachte Platinschaale gestülpt und erkalten gelassen, die Schaale mit destillirtem

Wasser ausgespült und darin die gebildete Schwefelsäure mit Salzsäure und Chlorbaryum nachgewiesen. Wir haben den Versuch wiederholt und können seine Richtigkeit nur bestätigen, aber er wäre doch nur dann für die dem Platin ausschliesslich zugeschriebene Wirkung beweisend, wenn nachgewiesen werden könnte, dass Schaaalen aus anderem Material sich anders verhielten. Das ist aber nicht der Fall: Porzellan thut's auch! Wir haben, um jeden möglichen Einwand auszuschliessen, wie folgt verfahren: eine sorgfältig gereinigte Porzellanschaale wurde über dem Alkoholgebläse zum Glühen erhitzt und über eine kleinere Porzellanschaale, die eine wässrige, frisch dargestellte, keine Spur von Schwefelsäure enthaltende Lösung von Schwefeldioxyd enthielt und auf einem kleinen erhitzten Sandbade stand, gestülpt und erkalten gelassen. Wurde die Schaale dann mit destillirtem Wasser ausgespült, so zeigte dieses stets genau die gleiche Schwefelsäurereaction wie bei Anwendung einer Platinschaale. Die Oxydation kommt also nicht ausschliesslich dem Platin zu.

Ebensowenig können wir uns auch mit E. Priwoznik's zweiten Behauptung einverstanden erklären, dass beim Verbrennen von Leuchtgas in freier Flamme überhaupt keine freie Schwefelsäure gebildet werde ausser bei Berührung mit Platin, sondern nur schwefelsaures Ammonium, wobei das hierzu nöthige Ammoniak aus der atmosphärischen Luft stammen oder sich gar aus dem Stickstoff der Luft in der Flamme bilden soll. Er stützt seine Behauptung auf die von ihm beobachteten Ammoniumsulfatbeschläge an Platinschaalen und die Ammoniumsalz-bildungen an über Flammen aufgehängten Rauchdeckeln. Obwohl wir die von ihm beschriebenen Beschläge an der Platinschaale bei Hamburger Gas, auf dessen Verhalten in dieser Beziehung wir noch weiter unten zurückkommen, nicht ganz in der von ihm beschriebenen Weise erhalten konnten, so sollen seine Beobachtungen, ebensowenig die an den Rauchdeckeln nicht, in Zweifel gezogen werden, bestritten wird aber, dass Ammoniumsulfat das unmittelbare Verbrennungsproduct des Schwefels im Leuchtgase sei; wir glauben vielmehr, dass das von Priwoznik beobachtete Ammoniak zum grössten Theil aus dem verwendeten Leuchtgas stammte, dass sich zuerst in der Flamme saures Ammonsulfat bildete, das erst allmählig durch Aufnahme von weiterem vermuthlich ebenfalls aus dem Leuchtgas stammenden Ammoniak in neutrales Ammoniumsulfat umwandelte, denn die unendlich kleinen Spuren von Ammoniak, die in der atmosphärischen Luft enthalten sind, kommen wenigstens bei den in so kurzer Zeit sich bildenden Beschlügen an der Platinschaale und an den Glaskolben nicht in Betracht. Hamburger Leuchtgas enthält nur wenig Ammoniak; bei

Untersuchung eines aus 0,5 gr. bestehenden Beschlages, der sich an einem messingenen Rauchdeckel in einem Wohnzimmer gebildet hatte, konnten daher nur 0,34 % NH_3 entsprechend 2,3 % Ammoniumbisulfat gefunden werden, im übrigen bestand der Beschlag aus Kupfersulfat. Dass die geringe Menge Ammoniak in diesem Falle, theilweise wenigstens, aus der Atmosphäre stammte, ist zwar denkbar, da sich der Beschlag im Laufe von Monaten gebildet hatte; wir glauben trotzdem ihn auf den geringen Ammoniakgehalt des Leuchtgases zurückführen und dies durch folgende Versuche erweisen zu können.

1. Ungefähr 250 Liter Gas wurden unter der kühl gehaltenen Platinschaale mit grosser nicht leuchtender Flamme im Bunsenbrenner verbrannt. Die Schaale stand so, dass sie die Flamme etwa in ihrem oberen Drittel durchschneidet. Es bildeten sich die bekannten Schwefelsäuretröpfchen. Nach Beendigung des Versuchs wurde jedoch beobachtet, dass ein Theil dieser Tröpfchen, und zwar namentlich die dem Kreise der durchschnittenen Flamme folgenden, nach innen zu belegenden, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrten; sie bestanden in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Ulex aus saurem schwefelsaurem Ammonium. In Wasser gelöst gaben sie mit Nessler's Reagenz starke Ammoniakfällung, die Lösung zeigte saure Reaction. Die Tröpfchen an der äusseren Peripherie, von dem inneren Ringe etwa 2 cm entfernt, erstarrten jedoch nicht und verkohlten Fliesspapier, sie bestanden aus freier Schwefelsäure. Das geschmolzene saure Ammoniumsulfat sieht den condensirten Schwefelsäuretröpfchen so zum Verwechseln ähnlich, dass man beide mit dem Auge nur am Erstarren oder Nichterstarren unterscheiden kann. Spült man ohne dies abzuwarten den Boden der Schaale mit destillirtem Wasser ab, so zeigt dies stark saure Reaction und giebt die Schwefelsäurefällung, ohne dass freie Schwefelsäure vorhanden gewesen zu sein braucht.

2. Um zu beweisen, dass das beobachtete Ammoniak aus dem Leuchtgase stammte, nicht aber aus der Atmosphäre oder gar sich aus dem Stickstoff der Luft erst in der Flamme gebildet habe, wurde der Versuch wie folgt wiederholt.

Ungefähr 250 Liter Gas wurden in der nämlichen Weise unter der Platinschaale verbrannt, das Gas aber vorher durch Leiten über mit verd. Schwefelsäure getränkte Bimsteinstückchen möglichst von Ammoniak befreit. Es bildeten sich in gleicher Weise die Tröpfchen an der Schaale, beim Erkalten erstarrten sie aber nicht, auch nicht theilweise, sie verkohlten Fliesspapier. Mit destillirtem Wasser aufgenommen, gaben sie mit Nessler's Reagenz keine Reaction; es

hatte sich also nur freie Schwefelsäure gebildet und das im ersten Versuch beobachtete Ammoniak stammte ausschliesslich aus dem Leuchtgase.

3. Der Gedanke lag nahe, den Schwefelgehalt des Leuchtgases dadurch unschädlich zu machen, dass man seinen Ammoniakgehalt so weit vermehrte, dass die beim Verbrennen entstehende Schwefelsäure vollständig von Ammoniak durch Bildung des neutralen Salzes gebunden werde. Um diesen Gedanken auf seine Richtigkeit zu prüfen, wurden wiederum ungefähr 250 Liter Gas unter der Platinschaale verbrannt, das Gas aber vorher durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit geleitet. Es setzten sich am Boden der Schaale wiederum ähnliche nur kleinere Tröpfchen ab, die beim Erkalten erstarrten und aus saurem schwefelsauren Ammon bestanden. In weiterer Entfernung vom Mittelpunkt waren einige Tröpfchen, die flüssig blieben und Papier verkohlten. Es hatte sich also trotz überschüssigem Ammoniak saures Ammoniumsulfat und freie Schwefelsäure gebildet, letztere aber, wie es schien, in weit geringerer Menge. Wir glauben uns diesem auffallenden Umstand so erklären zu müssen, dass das zuerst in der Flamme gebildete neutrale Salz am äusseren heissesten Flammenrand wieder dissociirt wird und dass die freien Ammoniak und die Schwefelsäuremoleküle vor ihrer Wiedervereinigung grösstentheils in die Luft zerstreut werden und zwar das leichtere Ammoniak, soweit es überhaupt der Verbrennung entgeht, schneller als die specifisch schwere Schwefelsäure. Nur an dem äusseren durch die Platinschaale kühl gehaltenen Flammenrande tritt keine vollständige Dissociation ein, hier wird das vermuthlich zuerst in der Flamme gebildete, leicht zersetzliche neutrale Sulfat durch Ammoniakabspaltung in das beständigere saure Ammoniumsulfat verwandelt und dieses ehe es sich weiter dissociiren kann an dem verhältnissmässig kühlen Platin niedergeschlagen, während in dem tiefer gelegenen vom Platin entfernteren Flammenrande vollständige Dissociation eintritt. Aendert man die vorstehend geschilderten Versuche in der Art ab, dass man die Flamme etwas verkleinert, und die Platinschaale so hoch stellt, dass sie nur von der Spitze der Flamme berührt wird, so findet man nur an dieser von der Flamme berührten Stelle einen erstarrenden Tropfen von saurem Ammoniumsulfat, in weiterer Entfernung nur nicht erstarrende Tröpfchen von freier Schwefelsäure.

Wendet man bei den zuerst beschriebenen Versuchen mit der grossen Flamme statt der Platinschaale eine Eisenschaale an, so wird unter keinen Umständen freie Schwefelsäure beobachtet. Die Schaale zeigt sich in zwei mehrere Centimeter von einander entfernten

concentrischen Ringen stark corrodirt. Spült man mit Wasser ab, so zeigt dies keine saure Reaction, dagegen tritt mit Nessler's Reagenz Reaction auf Ammoniak ein.

Trotz diesen Versuchen halten wir es nicht für ganz unmöglich, dass man die Schädlichkeit eines hohen Schwefelgehalts im Leuchtgase durch Ammoniak wenigstens theilweise paralyisiren könne, sei es dadurch, dass man dem Gase schon bei der Fabrication absichtlich einen etwas grösseren Ammoniakgehalt als sonst üblich belasse, oder dass man diesen Gehalt durch Zusatz von etwas Ammoniak zu der Sperrflüssigkeit der Gasmesser erhöhe. Ob sich hierdurch ein Erfolg thatsächlich erzielen lässt, würde natürlich nur durch in grösserem Maassstabe anzustellende Versuche zu erweisen sein. Gleichzeitig ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass bei überschüssigem Ammoniak, wenigstens in der entleuchteten Bunsenflamme, ein grosser Theil des Ammoniaks verbrennt, obwohl diese Verbrennung niemals eine ganz vollständige ist, so dass bei geringem Schwefelgehalt eines Gases doch stets so viel der Verbrennung entgehen kann, um wenigstens einen grossen Theil der entstehenden Schwefelsäure in das saure Sulfat zu verwandeln; in der leuchtenden Flamme werden diese Verhältnisse vielleicht noch günstiger liegen, da bei der niedrigen Temperatur der Flamme und der geringen Menge Sauerstoff ein grösserer Theil des Ammoniaks unverbrannt die Flamme passiren, auch die Dissociation des zuerst gebildeten Ammonsulfats eine weniger vollständige sein dürfte.

E. Priwoznik giebt an, dass das zu seinen Versuchen verwandte Wiener Leuchtgas nach Analysen von Reim, die allerdings wesentlich früher (1865 und 1868) ausgeführt waren, in 100 cbm 8,37 und 13,77, also im Durchschnitt 11,07 gr. Schwefel und zu gleicher Zeit 2,12 gr. Ammoniak enthalten habe. Es war also verhältnissmässig schwefelarm und ammoniakreich. Nehmen wir an, der gesammte Schwefel sei bei der Verbrennung in Schwefelsäure verwandelt worden, so wäre genügend Ammoniak vorhanden, um mehr als die Hälfte des vorhandenen Schwefels, nämlich 6,11 gr., in Ammoniumsulfat, oder genügend Ammoniak um 12,22 gr. Schwefel, also mehr als den Gesamtschwefel in saures Ammoniumsulfat zu verwandeln. Wenn trotzdem Priwoznik nur die Bildung des neutralen Salzes beobachtet hat, so könnte dies darin seinen Grund haben, dass entweder zur Zeit seiner Versuche das Gas schwefelärmer und ammoniakreicher gewesen ist als 1865 und 1868 und in der leuchtenden Flamme eine Zersetzung des vielleicht zuerst gebildeten neutralen Salzes in das saure Sulfat nicht eintritt, oder dass nicht sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure verbrannte, oder dass von dem geringen Bruchtheil der überhaupt an der Rancheaale

verdichteten Verbrennungsproducte aus vorläufig nicht erklärbarem Grunde das Ammoniak der Schwefelsäure gegenüber vorzog. Endlich wäre in Betracht zu ziehen, ob nicht in der gewöhnlichen leuchtenden Flamme, wie Priwoznik annimmt, eine Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft oder des Gases statt hat, eine Bildung, die für nicht leuchtende Flammen im Bunsenbrenner nach obigen Versuchen entschieden verneint werden muss. Aus den folgenden Versuchen geht jedoch hervor, dass die Bildung der Schwefelsäure in der leuchtenden Gasflamme genau wie in der nicht leuchtenden vor sich geht.

50 Liter Gas wurden in einem kleinen Schnittbrenner verbrannt, während über der Flamme in einiger Entfernung ein grosser mit einem Kühlrohr versehener Glstrichter aufgehängt war. Nach Beendigung des Versuches wurde Kühlrohr und Trichter mit destillirtem Wasser ausgespült, die schon stark saure Reaction zeigende Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden erhalten 0,0166 gr. $BaSO_4$ d. i. im cbm 0,3320 gr. entsprechend 0,1396 gr. Schwefelsäure oder 3,64 % von dem gesammten im Leuchtgas j. Z. enthaltenen Schwefel 1,25 gr. im cbm. — Ammoniak konnte im Filtrat mit Nessler's Reagenz nur in Spuren nachgewiesen werden. Es hatte sich also entweder nur eine sehr geringe Menge Schwefelsäure gebildet oder es war bei der rohen Methode nur ein verschwindend geringer Theil condensirt worden.

Um eventuell die Bildung concentrirter Schwefelsäure in Tröpfchen an der Platinschaale auch mit der leuchtenden Flamme zu bewirken, konnten wir selbstverständlich die stark russende Schnittbrennerflamme nicht benutzen; der Versuch gelingt jedoch mit dem Argandbrenner. Stellt man so dicht wie möglich, ohne dass Russen eintritt, über den Cylinder eines Argandbrenners eine mit Wasser gefüllte Platinschaale und sorgt durch nachfliessendes kaltes Wasser dafür, dass die Flüssigkeit nicht ins Sieden kommt, so findet man nach ca. 2 Stunden nur einen irisirenden Beschlag von saurem Ammoniumsulfat aber keine Schwefelsäuretröpfchen. Mässigt man aber den durch den Cylinder verursachten lebhaften Luftzug dadurch, dass man nur einen ganz niedrigen Cylinder anwendet, der nur eben über die Flamme ragt oder lässt man bei kleiner Flamme den Cylinder ganz fort, so findet man nach etwa 2 Stunden deutlichen und ziemlich reichlichen Beschlag von Tröpfchen freier Schwefelsäure, die Papier verkohlen. Die abgespülte Flüssigkeit giebt mit Nessler's Reagenz deutlich Ammoniakreaction. Durch diese Versuche war erwiesen, dass sowohl in der leuchtenden wie in der nicht leuchtenden Flamme freie Schwefelsäure neben saurem Ammoniumsulfat gebildet wird und es könnte sich nur

noch darum handeln, festzustellen ob und in welchem Verhältniss neben der Schwefelsäure auch Schwefeldioxyd entsteht, und ob bei der Verbrennung wenigstens in der leuchtenden Flamme nicht doch Ammoniak aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft gebildet werde oder ob das im Hamburger Leuchtgas vorhandene Ammoniak von 0,56 gr. in 100 cbm ausreiche, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären.

Zu dem Ende wurde eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, die stets dasselbe Resultat ergaben und von denen wir nur die folgenden anführen wollen:

1. 42,22 Liter Gas wurden im Poleckschen Schwefelbestimmungsapparat mit leuchtender Flamme verbrannt, die Verbrennungsproducte durch zehnpromcentige Natronlauge gesaugt, die Oxydation mit Brom aber unterlassen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Chlorbarium konnte daher nur Schwefelsäure gefällt werden, die sich schon in der Flamme gebildet hatte. Gefunden wurde 0,3465 gr. $BaSO_4$ entsprechend 1,12 gr. Schwefel in 1 cbm. Da das Gas zur Zeit des Versuchs 1,25 gr. Schwefel im cbm enthielt, war demnach fast der ganze Schwefel zu Schwefelsäure verbrannt. Im Filtrat war mit Nesslers Reagenz Ammoniak nicht nachzuweisen, doch war denkbar, dass etwaige Spuren von der verdünnten Natronlauge nicht zurückgehalten worden waren.

2. 38,02 Liter Gas wurden in gleicher Weise im Poleckschen Apparat aber im Schnittbrenner, also mit leuchtender Flamme, verbrannt, bei dem starken Luftzug und der kleinen Flamme war das Leuchten jedoch sehr schwach. Die Verbrennungsproducte gingen ebenfalls durch verdünnte Natronlauge. Erhalten wurde 0,3401 gr. $BaSO_4$ entsprechend 1,22 gr. Schwefel im cbm. Es war demnach der ganze im Leuchtgas enthaltene Schwefel zu Schwefelsäure verbrannt. Ammoniak wurde im Filtrat ebenfalls nicht gefunden.

3. Um eine stärker leuchtende Flamme zu erhalten und gleichzeitig das etwa gebildete Ammoniak mit Sicherheit zurückzuhalten, wurde wie folgt verfahren: 53,25 Liter Gas verbrannten aus einer Löthrohrspitze im Poleckschen Apparat mit stark leuchtender Flamme, die Verbrennungsproducte wurden in der ersten Absorptionsflasche durch verdünnte Natronlauge, in der zweiten durch Wasser und in der dritten und vierten durch verdünnte Salzsäure gesaugt, nach Beendigung des Versuchs zuerst die Schwefelsäure bestimmt, dann das Filtrat zur Bestimmung des Ammoniaks alkalisch in $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure destillirt und mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge unter Anwendung von Methyloorange als Indicator zurücktitirt. Gefunden

wurde 0,4341 gr. BaSO_4 , entsprechend 1,12 gr. Schwefel in 1 cbm Gas. Von der vorgelegten $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure war 0,1 ccm verbraucht worden, das entspricht 0,00017 gr. Ammoniak, während in 53 Litern Hamburger Leuchtgas 0,000297 gr. enthalten sind, die gefundene Differenz liegt innerhalb der Versuchfehler, jedenfalls war in der Flamme kein Ammoniak gebildet worden; wäre sämtliche gefundene Schwefelsäure auch nur in Gestalt von saurem Ammonsulfat vorhanden gewesen, so hätten für 0,0316 gr. Ammoniak 18,6 ccm $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure verbraucht werden müssen.

4. Es wäre von besonderem Interesse gewesen, auch die Bildung der Schwefelsäure und ev. des Ammoniaks in der Flamme des Argandbrenners quantitativ zu verfolgen. Der Gasverbrauch in einem solchen Brenner ist aber so gross, dass man nicht im Stande ist, die ganzen Verbrennungsprodukte selbst mit einer starken Pumpe durch Absorptionsgefässe hindurchzusaugen. Wir haben uns in der folgenden Weise zu helfen gesucht: die Argandflamme besteht aus einem Kranz von kleinen Flämmchen, die aus runden Oeffnungen austreten und die daher dieselbe Form haben wie die Flamme der Löthrohrspitze in Versuch 3, nur brennen die Flämmchen im Argandbrenner mit grösserem Luftüberschuss, sie sind daher an ihrer Basis stärker entleuchtet, wodurch die Temperatur der Flamme gesteigert und die obere Spitze heller leuchtend wird. Man kann der Löthrohrflamme aber genau dieselbe Form und Helle geben, wenn man im Poleckschen Apparat die über die Flamme gestülpte Glasglocke auf einen Porzellanteller aufstellt und durch etwas Wasser abschliesst, so dass der durch die Bohrung des Porzellantellers ragenden kleinen Flamme durch kräftiges Saugen nur von unten ein lebhafter Luftstrom zugeführt wird. In dieser Weise wurden 85,76 Liter Gas verbrannt und Schwefelsäure und Ammoniak wie in Versuch 3 gesammelt und bestimmt. Gefunden wurde 0,7599 gr. BaSO_4 entsprechend 1,21 gr. Schwefel in 1 cbm Gas. Ammoniak wurde entsprechend 0,1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure 0,00017 gr. gefunden, während in 85,7 Litern 0,00048 gr. enthalten sind. Die Differenz liegt innerhalb der Versuchfehler. Hieraus folgt, dass auch im Argandbrenner der gesammte Schwefel des Leuchtgases zu Schwefelsäure verbrennt und dass auch in ihm eine Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft nicht statt hat.

Die aus den beschriebenen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen lassen sich in Kürze wie folgt zusammenfassen:

1. Der im Leuchtgas enthaltene Schwefel wird sowohl in der leuchtenden wie auch in der entleuchteten Flamme vollständig oder doch fast vollständig zu freier Schwefelsäure verbrannt.

2. Die oft beobachteten schädlichen Einwirkungen des brennenden Leuchtgases auf Pflanzen und andere organische Stoffe sind auf diese Bildung von freier Schwefelsäure zurückzuführen.

3. Das bei der Verbrennung des Leuchtgases auftretende saure Ammoniumsulfat entsteht aus dem im Leuchtgas stets noch in Spuren vorhandenen Ammoniak. Das Ammoniak tritt nicht von aussen aus der Luft hinzu und bildet sich auch nicht in der Flamme weder in der leuchtenden noch in der entleuchteten aus dem Stickstoff der Luft oder des Gases. Absichtlich dem Leuchtgase zugesetztes Ammoniak wird sowohl in nicht leuchtender wie in der leuchtenden Flamme zum grössten Theil aber nie ganz vollständig verbrannt.

4. Es gelingt daher nicht durch überschüssig dem Leuchtgase zugesetztes Ammoniak die Schwefelsäure vollständig in saures oder gar neutrales Ammoniumsulfat überzuführen. Zwar wird das der Verbrennung entgangene Ammoniak schon in der Flamme mit der entstandenen Schwefelsäure zusammentreten, aber alsbald im äusseren Flammenrande wieder dissociirt werden; die getrennten Ammoniak- und Schwefelsäuremolekeln werden sich in der Luft nur unter günstigen Umständen wieder zusammenfinden, das flüchtigere Ammoniak auch leichter durch die natürliche Ventilation abgeführt werden.

Bei den an Rauchdeckeln u. dgl. beobachteten Beschlägen kann ein Theil des Ammoniaks bei der langen Zeit ihrer Bildung wohl auch aus der Atmosphäre stammen.

5. Es erscheint trotzdem nicht ganz ausgeschlossen, dass namentlich schwefelärmeren Gasen durch Zuführung von Ammoniak ein Theil seiner Schädlichkeit durch Bildung von Ammoniumbisulfat genommen werden kann, denn die Schädlichkeit des Schwefels im Leuchtgase wächst nicht proportional seiner Menge, sondern in stärkerem Verhältniss. Bei sehr geringem Schwefelgehalt, wie er in den meisten deutschen Steinkohlengasen vorkommt, kann daher durch das in Spuren stets vorhandene und der Verbrennung entgehende Ammoniak die an sich schon unbedeutende Menge der gebildeten freien Schwefelsäure wesentlich herabgedrückt und somit die Schädlichkeit herabgemindert werden. Bei einem an Schwefel sehr reichen Leuchtgase kommen dagegen die im Gase vorhandenen Spuren von Ammoniak kaum in Betracht.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten](#)

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Dennstedt M., Ahrens Christian

Artikel/Article: [Ueber das Hamburger Leuchtgas. 121-153](#)