Doch werden wir versuchen, die Metallverbindungen des Glycols auf anderem Wege zu erhalten; denn die Verbindung mit den Alkalimetallen gäbe ein Mittel an die Hand, durch Einwirkung von CO_2 die zweibasische Bernsteinsäure künstlich zu erhalten, nach dem Schema :

welche Reaction derjenigen ganz analog wäre, nach welcher einer von uns aus Natriumäthyl und CO_2 die Propionsäure*) und später die Essigsäure**) künstlich dargestellt hat.

Zusammensetzung des Gases im dunklen Kegel nicht leuchtender Gasflammen;

von *Dr. Georg Lunge*.

Das Gasgemenge, welches im dunklen Kegel der Flamme des von Professor Bunsen angegebenen Gasbrenners enthalten ist, besteht aus einem Gemisch von atmosphärischer Luft und Leuchtgas. Da es von Interesse zu sein schien, zu ermitteln, in welchen Verhältnissen diese beiden Gemengtheile vorhanden seien, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Hofrath Bunsen eine Analyse des erwähnten Gasgemenges.

Um dasselbe in der zur Analyse nöthigen Menge zu erhalten, wandte ich folgendes Verfahren an : In den oberen Theil des Brenners war einige Millimeter unter der Mündung

*) Diese Annalen CVII, 125.

**) Daselbst CXI, 234.

eine Oeffnung gebohrt, durch welche eine ziemlich fein ausgezogene, gebogene Glasröhre in der Art geführt war, daß sie genau in der Mitte der Mündung des Brenners senkrecht stand und noch 17^{mm} über dieselbe hervorragte; der Durchmesser ihrer oberen Oeffnung betrug ungefähr 0,3^{mm}. Diese Glasröhre war in dem Bohrloch des Brenners vollkommen luftdicht eingegypst und ihr anderes Ende durch ein Caoutchouc-röhrchen mit zwei an den Enden ausgezogenen weiten Glasröhren verbunden, wie sie gewöhnlich zum Aufsammeln von Gasen benutzt werden. Die letzte dieser Röhren führte zu einem Aspirator mit constantem Druck, dessen Abfluß durch einen Hahn beliebig geregelt werden konnte. Alle Caoutchoucverbindungen waren mit Schrauben-Quetschhähnen versehen.

Dem Brenner wurde nun, nachdem auf seinen Stern ein conischer Schornstein gesetzt war, welcher noch 47,8^{mm} über die Mündung hervorragte, eine Flamme gegeben, die im Ganzen ungefähr 136^{mm} hoch war; der innere dunkle Kegel hatte eine Höhe von ungefähr 61^{mm}. Aus dieser Flamme wurde nun durch die kleine Glasröhre, welche 17^{mm} in sie hineinragte, ein langsamer, die Dimensionen der Flamme kaum merklich ändernder Gasstrom gesaugt, dann der Aspiratorhahn und zugleich sämtliche Quetschhähne geschlossen, so daß in den beiden Auffangungsröhren gesonderte Portionen des Gases enthalten waren. Unmittelbar darauf wurden diese unter Quecksilber gebracht und das Gas in ein Absorptionsrohr eingefüllt. Zur Absorption der Kohlensäure wurde nun eine Kalikugel eingeführt und 12 Stunden darin gelassen, und darauf zur Absorption des Sauerstoffes eine mit Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkte Papiermachékugel 24 Stunden lang mit dem Gase in Berührung gebracht. Die Ablesungen waren :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1 ^m Dr.
Anfängl. Volum . . .	144,7	0,7024	28,1	92,15
— Kohlensäure . . .	141,4	0,7247	28,3	92,83
— Sauerstoff . . .	122,9	0,7078	27,6	79,00

Dieses ergibt, auf 100 Theile berechnet :

Kohlensäure	0,00
Sauerstoff	14,28
Rest	85,72

Jetzt wurde ein Theil des Gasrückstandes in ein großes Eudiometer eingeführt; zu diesem Theile wurde Sauerstoff zugesetzt, explodirt, die Kohlensäure durch eine Kalikugel entfernt, Wasserstoffgas zugesetzt und wieder explodirt. Die Ablesungen waren :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1 ^m Dr.
Anfängl. Volum . . .	210,7	0,2645	25,3	50,99
+ Sauerstoff . . .	307,6	0,3614	25,6	101,60
Nach der Explosion . .	253,3	0,3071	25,6	71,11
— Kohlensäure . . .	216,2	0,2957	25,3	58,51
+ Wasserstoff . . .	478,2	0,5515	25,8	241,00
Nach der Explosion . .	392,0	0,4673	26,5	167,00

Dieses ergibt einen Stickstoffgehalt von 56,84 pC.; der weiteren Berechnung wurde jedoch eine mit der ersten sehr nahe übereinkommende Bestimmung zu Grunde gelegt, welche etwas weniger Stickstoff ergab und zuverlässiger schien.

In die im Absorptionsrohr zurückgebliebene Gasportion wurde nun eine mit rauchender Schwefelsäure getränkte Coaks-kugel zur Absorption des Elayls und Ditetryls eingeführt und 20 Stunden darin gelassen, darauf die gebildete schweflige Säure und Kohlensäure durch eine Kalikugel entfernt. Die Ablesungen ergaben :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1 ^m Dr.
Anfängl. Volum . . .	71,7	0,6614	25,3	43,40
— Elayl u. Ditetryl . .	69,6	0,6632	25,8	42,17

Daraus ergibt sich in 100 Theilen :

Elayl . . .	}	2,43
Ditetryl . .		
Kohlensäure . .		0,00
Sauerstoff . .		14,28
Rest		83,29

Der noch übrige Rückstand wurde wieder in das große Eudiometer übergefüllt und ganz wie bei der ersten eudiometrischen Analyse behandelt. Die Ablesungen waren :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1 ^m Dr.
Anfängl. Volum . . .	225,5	0,2753	27,6	56,39
+ Sauerstoff . . .	350,7	0,4003	27,5	127,60
Nach der Explosion . .	302,1	0,3530	27,1	97,01
— Kohlensäure . . .	271,3	0,3498	27,0	86,38
+ Wasserstoff . . .	532,8	0,6007	25,3	292,60
Nach der Explosion . .	363,8	0,4411	26,0	146,50

Wenn man den Stickstoff hieraus berechnet, so ergibt er sich = 37,68, oder, auf 83,29 Theile berechnet, = 55,65; dieser Werth wurde, wie oben bemerkt, zu Grunde gelegt. Dann bleiben noch 18,71 (A) als Gesamtvolumen des Wasserstoffes, Kohlenoxyds und Grubengases (Schwefelwasserstoff enthält das Heidelberger Leuchtgas nicht). Ferner folgt aus diesen Ablesungen für die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure der Werth 10,63 (B); für die Contraction 30,59 (C). Bezeichnet man nun die in 18,71 Theilen enthaltene Menge Wasserstoff mit x, Kohlenoxyd mit y und Grubengas mit z, so ergeben sich folgende Gleichungen :

$$\begin{aligned}
 x + y + z &= A \\
 y + z &= B \\
 1\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z &= C \\
 x &= A - B \\
 y &= A + \frac{B}{3} - 2\frac{C}{3} \\
 z &= \frac{2B}{3} + 2\frac{C}{3} - A \\
 \left. \begin{aligned} x &= 8,08 \\ y &= 1,85 \\ z &= 8,78 \end{aligned} \right\} &\text{ in 56,39 Theilen}
 \end{aligned}$$

oder in 83,29 Theilen :

$$x = 11,93$$

$$y = 2,73$$

$$z = 12,97$$

Wendet man diese Resultate auf die erste eudiometrische Analyse an, so erhält man nach den Formeln in Bunsen's gasometrischen Methoden (S. 117) auf 2,43 des Gemenges von Elayl und Ditetryl :

$$\text{Elayl} \quad . \quad . \quad . \quad 1,67$$

$$\text{Ditetryl} \quad . \quad . \quad . \quad 0,76$$

Die Zusammensetzung des untersuchten Gasgemenges war also folgende :

Kohlensäure . . .	0,00
Sauerstoff . . .	14,28
Elayl	1,67
Ditetryl	0,76
Kohlenoxyd . . .	2,73
Wasserstoff . . .	11,94
Grubengas . . .	12,97
Stickstoff	55,65
	<hr/> 100,00

Durch viele früher ausgeführte Analysen des Heidelberger Leuchtgases, auch durch solche, welche gleichzeitig mit meiner Arbeit angestellt wurden, ist es erwiesen, daß dasselbe kein Sauerstoffgas enthält; man darf daher den ganzen gefundenen Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft des Gemenges zuschreiben, welche sich danach auf 68,13 pC. berechnet, wovon 53,85 pC. auf den Stickstoff kommen; es bleiben demnach 31,78 pC. Gas von folgender Zusammensetzung :

Kohlensäure . . .	0,00
Sauerstoff	0,00
Elayl	5,24
Ditetryl	2,38
Kohlenoxyd . . .	8,58
Wasserstoff . . .	37,46
Grubengas	40,70
Stickstoff	5,64

210 Lunge, Zusammensetzung des Gases im dunklen Kegel

Diese Zusammensetzung stimmt mit früheren Analysen des Heidelberger Leuchtgases, z. B. den in Bunsen's und Roscoe's photochemischen Untersuchungen angeführten von Landolt (Pogg. Ann. C, 84), ganz gut überein.

Es läßt sich nun berechnen, wieviel Sauerstoff (resp. Luft) noch von außen der Flamme zur vollständigen Verbrennung zugeführt werden muß. Nämlich :

1,67 Vol.	Elayl	brauchen	5,01 Vol.	Sauerstoff
0,76 "	Ditetryl	"	4,56 "	"
2,73 "	Kohlenoxyd	"	1,37 "	"
11,94 "	Wasserstoff	"	5,97 "	"
12,97 "	Grubengas	"	25,94 "	"
			<hr/>	
			42,85	

100 Theile des Gasgemenges brauchen daher zur vollständigen Verbrennung noch 42,85 — 14,28 = 28,57 Theile Sauerstoff, welche 136,30 Theilen Luft entsprechen; es stellt sich also das auffallende Resultat heraus, daß bei der Flamme des untersuchten Brenners dem Gase von innen fast ganz genau $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs (resp. der Luft) zugeführt wird, welcher zur Verbrennung desselben erforderlich ist.

Ich habe schließlic noch nach dem Verfahren in Bunsen's gasometrischen Methoden (S. 247 ff.) Verbrennungswärme und Verbrennungstemperatur für den vorliegenden Fall berechnet. Es ergibt sich danach, wenn g das Gewicht jedes Gases, w die Verbrennungswärmen der Gemengtheile, W die Verbrennungswärme des ganzen Gasgemenges bezeichnet :

Vor der Verbrennung :

	Vol.	g	w*)	wg
Sauerstoff	42,85	6,128	0	0
Elayl	1,67	0,209	11640	2433,0
Ditetryl	0,76	0,190	11529	2191,0
Kohlenoxyd	2,73	0,342	2403	821,8
Wasserstoff	11,94	0,107	34462	3687,4
Grubengas	12,97	0,928	18063	12123,0
Stickstoff	163,38	20,530	0	0
		<hr/>	<hr/>	
		Σg = 28,434	Σgw = 21256,2	

*) Nach Favre und Silbermann.

$$W = \frac{\Sigma gw}{\Sigma g} = 747,3.$$

Nach der Verbrennung :

(wenn p das Gewicht, s die specifische Wärme der einzelnen Gase bezeichnet)

	p	s	sp
Kohlensäure . .	4,343	0,2164	0,9399
Wasserdampf . .	3,564	0,4750	1,6920
Sauerstoff . . .	20,530	0,2440	5,0090
	$\Sigma p = 28,437$		$\Sigma ps = 7,6409.$
	$S = \frac{\Sigma ps}{\Sigma p} = 0,26869.$		

Die Verbrennungstemperatur ist also $\frac{W}{S} = 2781^{\circ} \text{C}.$

Heidelberg, Juli 1859.

Ueber einige Selenmetalle; von G. Little *).

Für die Darstellung der folgenden Selenmetalle wurde im Allgemeinen von der Voraussetzung ausgegangen, daß sie analoge Zusammensetzung, wie die Schwefelverbindungen derselben Metalle, haben möchten.

Selennickel. — In eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas wurden 5 Grm. Selen gebracht, davor 2,25 Grm. Nickel in dünner Schichte; das Metall wurde zum Rothglühen erhitzt, dann das Selen in Dampf verwandelt. Bei dem Zutritt des Selendampfes zu dem glühenden Nickel trat unter Feuer-

*) Im Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation : On selenium and some of the metallic seleniats; Göttingen 1859.