

Ermittlung des Säuregehaltes.

Oxymetrie.

Die Oxymetrie ist die Kunst, den Gehalt rein saurer Flüssigkeiten an wasserfreier Säure zu ermitteln, ohne diese selbst zu isoliren; man kann dabei auf verschiedene Weise und zwar wiegend oder messend verfahren.

Die saure Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss eines neutralen kohlen-sauren Salzes zusammengebracht und die dadurch in Freiheit gesetzte Kohlen-säure entweder gemessen und berechnet, oder durch den Gewichtsverlust des kohlen-sauren Salzes selbst oder des Gemisches ermittelt oder in ein neues kohlen-saures Salz verwandelt und hierin gewogen.

In ersteren Fall bringt man die abgewogene Quantität der Säure in eine nach kubischen Zollen eingetheilte Röhre, füllt diese mit Quecksilber so viel an, dass ihre Oeffnung durch den Finger verschlossen werden kann, ohne dass etwas der Flüssigkeit verloren geht, aber auch keine Luft übrig bleibt, stürzt dann die Röhre in Quecksilber um und lässt nun eine mehr als ausreichende Quantität wasserfreien kohlen-sauren Natrons in etwas Fließpapieres eingeschlagen durch das Quecksilber nach der Flüssigkeit in der Röhre steigen, wodurch alsbald die Entwicklung der Kohlen-säure veranlasst wird, und die Säure gesättigt ist, wenn eine nachfolgende kleinere Quantität kohlen-sauren Natrons ruhig in der Flüssigkeit bleibt oder ohne Brausen gelöst wird. Man bestimmt nun die Raummenge der Kohlen-säure, corrigirt sie mit Berücksichtigung eines etwaigen höheren Quecksilberstandes innerhalb der Röhre und des Feuchtigkeits-zustandes auf 0° C. und 336 Linien Barometerstand (nach der bei der atmo-sphärischen Luft angegebenen Weise), berechnet aus dem Resultat (mit Berücksichtigung, dass 1 corrigirter Kubikzoll 0,58 Gran wiegt) das Gewicht und vergleicht die chemische Verhältnisszahl der Kohlen-säure zu der der wasser-freien Säure in der geprüften Flüssigkeit mit dem gefundenen Gewicht der Kohlen-säure zu dem gesuchten an wasserfreier Säure. Gesetzt, es wäre durch 100 Gran saurer Flüssigkeit aus dem kohlen-sauren Natron 10 Gran Kohlen-säure erhalten worden, so würden diese für wässrige Salpetersäure 24,54, für wässrige Salzsäure 16,6, für wässrige Schwefelsäure 18,18, für wässrige Phosphorsäure 32,28 Procent wasserfreier Säure anzeigen.

Wenn die Menge der wasserfreien Säure in einer gegebenen Quantität wässriger Flüssigkeit durch den Gewichtsverlust, den ein kohlen-saures Salz darin erleidet, bestimmt werden soll, so muss man ein solches Salz wählen, das weder in Wasser löslich ist, noch in Flüssigkeiten zu Stücken zerfällt. Der kohlen-saure Kalk in Form des dichten Marmors ist der geeignetste Körper für Prüfungen dieser Art. Man nimmt eine abgewogene Menge der wässrigen Säure und verdünnt sie mit dem 2- bis 6fachen Wassers, worauf man das Gemische in ein hohes Cylinder-glas giebt und hier mit einem hinreichend schweren, aber genau abgewogenen Stück festen Marmors unter sehr gelinder Erwärmung und öfterem vorsichtigem Umschwenken in Berührung lässt, bis durchaus die Gasentwicklung beendigt ist; dann wird die Flüssigkeit abge-gossen, der übrig gebliebene Marmor in reinem Wasser abgospült, scharf ge-trocknet und sein Gewichtsverlust bestimmt. 1 Theil gelösten Marmors ent-spricht 1,08 Theilen wasserfreier Salpetersäure, 1,02 Theilen wasserfreier Essig-säure, 0,73 Theilen wasserfreier Salzsäure u. s. w.

Wenn eine Säure auf diese Weise geprüft werden soll, die mit dem Kalk ein schwer- oder unlösliches Salz bildet, so ist das Resultat unsicher, da die an dem Marmor sich niederschlagenden Theile des

neugebildeten Salzes sowohl die weitere Einwirkung der noch sauren Flüssigkeit verhindern, als auch das Gewicht des übrig bleibenden Marmors erhöhen können. Es wird jedoch auf einem Umweg möglich, diese an und für sich so einfache und ganz sichere Resultate gebende Methode doch in Anwendung zu bringen, wie z. B. für die Ermittlung der wasserfreien Säure in wässriger Schwefelsäure; man vermischt diese nemlich mit einem Ueberschuss von Chlorbaryumlösung, wodurch die entsprechende Quantität Salzsäure gebildet und in Freiheit gesetzt wird; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird nebst dem Waschwasser fürerst etwas concentrirt und dann mit dem Marmor in Berührung gesetzt, dieser nach Beendigung der Gasentwicklung in reinem Wasser abgospült, scharf getrocknet und sein Gewichtsverlust bestimmt; 1 Theil gelösten Marmors entspricht 0,80 Th. ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelsäureanhydrites oder 0,98 Theilen Schwefelsäurehydrates.

Soll die wasserfreie Säure einer sauren Flüssigkeit durch den Gewichtsverlust von Kohlensäure, den jene bei der Vermischung mit einem kohlen-sauren Alkali erleidet, bestimmt werden, so bedient man sich folgender Vorrichtung. Eine kleine dünnwändige zweihalsige Flasche oder statt deren ein dünnwandiger, mit einem zweimal durchbohrten Kork verschliessbarer Kolben dient zur Aufnahme der abgewogenen Menge der zu prüfenden Säure und ist in dem einen Hals oder Bohrloch mit einer kurzen, aber ausserhalb erst nach rechts, dann aufwärts und nun wieder nach links horizontal gebogenen Glasröhre, an welche eine leichte, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre angesetzt ist, und in dem anderen Hals oder Bohrloch mit einem bis zum Boden langenden Röhrentrichter versehen. Nachdem die Säure eingewogen und Alles dicht verschlossen ist, wird die Vorrichtung gleichzeitig mit einem anderen leichten Gefäss, in welchem die concentrirte Lösung des kohlen-sauren Natrons enthalten, auf der Wage abtarirt, das Ganze von derselben abgenommen und nun mit Vermeidung irgend eines Verlustes von der Natronlösung in kleinen Portionen so lange durch den Röhrentrichter nachgegossen, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet. Die freiwerdende Kohlensäure muss durch die gebogene Röhre nach dem Chlorcalcium, an welches sie den Wasserdunst abgibt und von hier ins Freie treten und wird vollständig dadurch aus dem Gefäss und der Flüssigkeit entfernt, dass man jenes längere Zeit bei 60 bis 70° hinstellt; dann lässt man es erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust durch Aufsetzen beider Gläser auf die Schale; er besteht in Kohlensäure, von der 1 chemischer Antheil 1 Aequiv. irgend einer wasserfreien Säure entspricht.

Will man endlich die Menge von wasserfreier Säure auf die Weise ermitteln, dass man die von ihr aus einem kohlen-sauren Alkali ausgetriebene Kohlensäure an Kalk bindet und den kohlen-sauren Kalk bestimmt, so bedient man sich derselben Vorrichtung, wie sie S. 870 angegeben, giebt aber in den Kolben die abgewogene Säure und lässt eine hinreichende Menge kohlen-saurer Natronlösung zufließen, während dem erhitzt und die Kohlensäure in ammoniakalisches Kalkwasser geleitet wird. 50 Theile erhaltenen kohlen-sauren Kalks zeigen dann genau den Gehalt an vorhanden gewesener wasserfreier Säure in deren Verhältnisszahl an.

Bei der Ermittlung des Säuregehaltes durch das Titrirverfahren stellt man fürerst eine Probenflüssigkeit dar, die auf 100 Gran wasserfreien kohlen-sauren Natrons so viel Wassers enthält, dass dadurch der Raum in der Bürette zwischen 0 und 100 genau angefüllt wird, also jeder Grad 1 Gran kohlen-sauren Natrons enthält. Dann wird eine genau abgewogene Quantität, am besten 100 Gran der fraglichen Säure mit der 2- bis 6fachen Menge Wassers verdünnt und zu ihr unter jedesmaligem Umrühren in kleinen Portionen, zu-

letzt aber nur tropfenweise die Probeflüssigkeit zugegossen, bis diese kein Aufbrausen mehr verursacht und in dem Gemische blaues Lackmuspapier nicht mehr dauernd roth, rothes Lackmuspapier aber noch nicht blau gefärbt wird. Die verbrauchten Grade der Probeflüssigkeit drücken die Menge des gesättigten kohlensauren Natrons in Granen aus und aus der Vergleichung seiner Verhältnisszahl zu dem der fraglichen wasserfreien Säure mit der gefundenen zu der gesuchten Zahl wird die Menge jener berechnet.

Die Untersuchung der atmosphärischen Luft.

Die unseren Erdball umgebende luftige Hülle ist, wie bereits S. 230 ff. angegeben, ein gleichmässiges Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas, welches stets, aber veränderliche Mengen von Wasserdunst und Kohlensäuregas und unter gewissen Umständen auch verschiedene andere wägbare und unwägbare luftige Körper beigemischt enthält. Die Ermittlung und Bestimmung der vier genannten Stoffe wird hier als das einzige Beispiel einer pneumatischen Untersuchung angeführt und diesem die Art der Correction bei der Gewichtsrechnung der Gasmengen beigefügt.

Die Differenzen, die man in den Verhältnissen zwischen Stickstoffgas und Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft, dieselbe mag aus der Tiefe eines Bergwerkes oder von dem höchsten erreichbaren Punkt, aus dem Freien oder einem gewöhnlich verschlossenen Raum gewonnen worden sein, gefunden hat, sind so geringfügig, dass man sie wohl zum grossen Theil Beobachtungsfehlern zuschreiben kann und es wäre demnach unnöthig, die Art und Weise der Bestimmung derselben anzugeben, wenn diese nicht eben als eine Anweisung für pneumatische Arbeiten dienen sollte. Bei diesen Arbeiten kann man wegen der chemischen Indifferenz des freien Stickstoffs ihn nur aus der übrig bleibenden Raummenge der auf die eine oder andere Weise vom Sauerstoff befreiten Luft berechnen und dadurch bestimmen, dass er eben bei der mannichfaltigsten Behandlung mit den verschiedenartigsten chemischen Agentien keine Erscheinung und keine Veränderung veranlasst. Es sind deshalb nur die Methoden anzugeben, durch welche das Sauerstoffgas gebunden wird.

1) Die Bestimmung des Sauerstoffgases durch Phosphor ist zwar eine der ältesten, aber auch die am wenigsten zuverlässige Methode. Man giebt in einen trocknen langhalsigen luftenthaltenden Kolben von bekanntem Rauminhalt und nicht zu schwacher, aber gleichwandiger Beschaffenheit ein Stück gut abgetrockneten Phosphors und verschliesst denselben sofort durch eine befeuchtete Blase mit gehöriger Umschnürung, worauf man ihn über der Flamme einer Weingeistlampe gleichmässig erwärmt und dann die Stelle, wo der Phosphor liegt, stärker erhitzt. Derselbe entzündet sich und schmilzt und wird, um möglichst alle Theile der in dem Kolben enthaltenen Luft seiner Einwirkung auszusetzen, durch Schwenken und Hin- und Herdrehen des Kolbens möglichst an der inneren Kolbenwand verbreitet, wobei man natürlich darauf zu achten hat, dass die Blase nicht davon berührt wird, weil diese zerstört

und dadurch ein Austausch der inneren und äusseren Luft veranlasst werden würde. Wenn keine weitere Verbrennung selbst bei neuer Erhitzung stattfindet, so ist die eingeschlossene Luft, so weit es unter diesen Verhältnissen geht, entsauerstoff und man lässt nach dem Erkalten des Kolbens Wasser eintreten, indem man diesen mit der Oeffnung nach unten in ein geräumiges Gefäss mit Wasser stürzt und innerhalb dessen die Blase durchschneidet. Das dabei in den Kolben dringende Wasser beträgt dem Raum nach genau so viel, als der Phosphor Sauerstoffgas gebunden hat; man misst seine Raummenge ab und wird dabei finden, dass sich die verschwundene Luft (das Sauerstoffgas) zu der übrig bleibenden (Stickstoffgas) wie 18 oder 19 zu 82 oder 81 verhält.

2) Ein anderweites früher häufig in Anwendung gebrachtes Bestimmungsmittel des atmosphärischen Sauerstoffgases ist das Stickstoffoxydgas, das bekanntlich schon in gewöhnlicher Temperatur den freien Sauerstoff sehr begierig zu der rothen dampfförmigen Salpetrigsäure anzieht. Da jedoch die Anwendung des Stickstoffoxydgases für die genaue Ausführung der Sauerstoffsbestimmung einige Schwierigkeiten hat und das Stickstoffoxydgas in seiner damit gesättigten Eisenvitriollösung die Eigenschaft beibehält, Sauerstoffgas anzuziehen, so wendet man eine derartige Flüssigkeit für die pneumatischen Untersuchungen dieser Art an. Man giebt diese Flüssigkeit in ein weithalsiges Glas und stürzt in die Oeffnung desselben und bis fast am Grund eine gleichmässig eingetheilte, mit Luft erfüllte Röhre, die mittels eines durchbohrten Korkes ziemlich luftdicht in den Flaschenhals eingesetzt wird. Man lässt dann das Ganze stehen, wobei die in der Röhre befindliche Luft nach und nach theilweise verschwindet; findet keine weitere Verminderung derselben statt, so wird die übrig gebliebene Luft als Stickstoffgas bestimmt, wobei man aber darauf zu sehen hat, dass Temperatur und Luftdruck, also auch die Tension des Wasserdampfes, bei Anstellung und bei Beendigung des Versuches ein und dieselbe sind. Da dieses aber gewöhnlich nicht zu ermöglichen ist, so muss man die bei Beendigung des Versuches stattfindende Temperatur, Tension des Wasserdampfes und den Luftdruck auf die bei der Anstellung stattgefundenen Verhältnisse nach den unten angegebenen Regeln zurückführen.

3) Das genaueste Hilfsmittel, den Sauerstoff in der atmosphärischen Luft vollständig zu binden und zum Verschwinden zu bringen, ist das Wasserstoffgas, indem dessen Verbindung mit dem Sauerstoff durch Verbrennen und zwar entweder rasch durch den elektrischen Funken oder langsamer durch fein zertheiltes Platin ausgeführt wird. Bei der raschen Verbindung durch den elektrischen Funken bedient man sich einer gleichmässig eingetheilten Glasröhre, die in der Nähe ihres zugeschmolzenen Endes mit zwei sich gegenüber stehenden, bis auf eine Linie sich nähernden, eingeschmolzenen Platindrähten und der eine dieser Drähte mit einem langen breiten Draht versehen ist, bei der langsameren aber einer gleichmässig eingetheilten Röhre, die an dem einen Ende durch eine Metallhülse verschlossen ist, in welcher sich ein hahnartiges Gedrehe befindet, das in einer Höhlung auf Platindraht befestigten Platinschwamm enthält, welcher durch Umdrehung im Inneren der Röhre frei gelegt oder abgeschlossen werden kann. Man füllt eine derartige Röhre, die mit Platin nach Abschluss desselben, mit Wasser und lässt nun an dem Ort, von dem man die vorhandene atmosphärische Luft untersuchen will, so viel davon herauslaufen, dass ohngefähr $\frac{1}{4}$ der Röhre entleert, d. h. mit Luft angefüllt wird, stürzt die Röhre in ein weiteres, tiefes, mit Wasser erfülltes Cylinderglas, lässt ohngefähr die Hälfte der eingeschlossenen Luft reinen Wasserstoffgases zutreten, bestimmt die ganze Raummenge und nimmt nun entweder den verlängerten Draht um die Belegung einer mit Elektrizität beladenen Leidner Flasche, welche man, während dem die Röhre mit der anderen Hand frei im Wasser gehalten wird, mit dem Kopf dem entgegengesetzten Draht nähert, wo-

bei der elektrische Funken an diesen und von ihm innerhalb der Röhre nach dem anderen überspringt und das Gemenge entzündet, oder bringt den Platinschwamm durch Umdrehung mit dem Luftgemische in unmittelbare Berührung, wodurch die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem atmosphärischen Sauerstoffgas mehr oder minder schnell ausgeführt wird. Nach der Beendigung der Verbindung und der Abkühlung der zurückgebliebenen Luft wird die Raumverminderung derselben bestimmt und mit der Zahl 3 dividirt, wobei das Product die Raummenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases ausdrückt. Es wären z. B. 50 Raumtheile atmosphärischer Luft in Untersuchung genommen und 25 Raumtheile Wasserstoffgases zugelassen, die Verminderung des Ganzen nach Ausführung des Versuches zu 31,5 Raumtheilen gefunden worden, so würde letztere Zahl durch 3 dividirt, 10,5 Raumtheile oder 21 Volumenprocente Sauerstoffgases ausdrücken und nahe dieser letzteren Zahl werden bei gehöriger Ausführung der Versuche die Volumenprocente an Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft stets gefunden werden. Findet man eine grössere Zahl bei den Versuchen mittels des elektrischen Funken, so kann man annehmen, dass während der Verbrennung durch die plötzliche Ausdehnung der eingeschlossenen Luft in Folge der hohen Temperatur ein Theil der unverbrannten Luft (des Stickstoffgases) aus der Röhre gestossen worden ist und man muss den Versuch mit einer geringeren Menge des Gasgemisches wiederholen.

In der neueren Zeit bestimmt man auch häufig die Menge des in einem gewissen Raum enthaltenen Sauerstoffgases dem Gewicht nach, indem man die atmosphärische Luft über einen leicht oxydirbaren und erhitzten Körper strömen lässt und nachher dessen Gewichtszunahme bestimmt.

Die Ermittlung des Wasserdunstes in der atmosphärischen Luft geschieht mittels der Hygrometer, die aber zum Theil so unsicher sind, dass sie sich gar nicht für die Bestimmung der Quantität brauchen lassen, zum Theil aber eine so genaue Beobachtung (und ausserdem eine weitläufige Berechnung) erfordern, dass man bei dem geringsten Fehler zu einem ganz falschen Resultat kommt. Den Gehalt an Kohlensäure findet man aus der Verminderung, die eine bestimmte Quantität atmosphärischer Luft in Berührung mit Kalk oder Kali erleidet; da jedoch die Menge der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft immer sehr gering ist, so müssen sehr grosse Quantitäten derselben dem Versuch unterworfen werden, wenn nur ein annäherndes Resultat erzielt werden soll. Ueberhaupt ist es zweckmässiger, die Kohlensäure dem Gewicht nach zu bestimmen und hiermit die Gewichtsbestimmung des Wasserdunstes und des Sauerstoffgases zu verbinden.

Die gleichzeitige Bestimmung des Wasserdunstes, der Kohlensäure und des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft erfordert einen complicirten, aber trotzdem billigen Apparat. Ein luftdichtes Fass oder Blechgefäss von ermitteltem Rauminhalt ist am Boden mit einem Hahn so versehen, dass eine in ihm befindliche Flüssigkeit vollständig abfliessen kann; unterhalb des Deckels enthält es ein etwas steigendes Rohr, welches mit einem Hahn versehen ist und nach aussen hin sich verengert; auf dem Deckel selbst ist eine verschliessbare Röhre zur Einfüllung des Wassers ange-

bracht. An die Verengung des oberen Hahnrohres wird mittels einer umschnürten Caoutchoucöhre der verengerte Theil einer langen mit Kupferdrehspänen angefüllten und genau abgewogenen Glasröhre gesetzt und diese mit einer anderen, geglähtes Chlorcalcium enthaltenden Röhre verbunden, deren entgegengesetztes Rohr rechtwinkelig abgebogen in den einen Hals einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche, die bis $\frac{3}{4}$ mit gesättigtem Barytwasser angefüllt ist, so eingesetzt ist, dass es eben unter den den Verschluss bedingenden Kork reicht; in dem zweiten Hals der Woulff'schen Flasche befindet sich eine bis zum Grund des Barytwassers reichende, durch einen Kork eingefügte Röhre, deren äusserer rechtwinkelig gebogener Theil in eine andere, aber genau abgewogene, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre luftdicht eingesetzt ist. Nach der vollständigen Füllung des Fasses mit Wasser und der luftdichten Verschlussung der übrigen Theile des Apparates wird die Röhre, in welcher die Kupferdrehspäne befindlich sind, bis zum Glühen mittels einer hinreichend breitflamigen Weingeistlampe, aber so erhitzt, dass die die Verbindung bedingenden Caoutchoucröhren oder Kerke nicht von der Hitze getroffen werden. Nach eintretendem Glühen der Kupferdrehspäne öffnet man die beiden Hähne am grossen Gefäss, den untern aber nur so weit, dass das Wasser nur in der Stärke einer schwachen Stricknadel oder in schnell auf einander folgenden Tropfen abfliessen kann. Durch diesen Abfluss des Wassers wird die atmosphärische Luft der Umgebung, zweckmässiger aber von ausserhalb des Arbeitsraums (weil hier durch die Verbrennung des Weingeistes Kohlensäure und Wasserdunst gebildet wird), zu welchem Zweck man an die äusserste Chlorcalciumröhre noch einen hinreichend langen Caoutchoucschlauch dicht befestigt, bestimmt, fürerst durch die Chlorcalciumröhre zu strömen, um hier den Wasserdunst abzugeben, dann in das Barytwasser zu treten, wo die Kohlensäure gebunden wird, von da über das Chlorcalcium zu streichen, an das sie den im Barytwasser aufgenommenen Wasserdunst wieder abgibt, dann die Kupferdrehspäne zu durchwandern, wo sie bei fortgesetztem glühendem Erhitzen das Sauerstoffgas verliert, um endlich als reines Stickstoffgas in das grosse Holz- oder Blechgefäss einzudringen. Nachdem aus diesem das Wasser vollständig abgeflossen ist, wird sofort der untere und obere Hahn desselben geschlossen und die Erhitzung der das Kupfer enthaltenden Röhre unterbrochen, der Apparat nach dem Erkalten der Kupferöhre auseinander genommen, die Woulff'sche Flasche gut verkorkt und der Ruhe überlassen und sowohl die das Kupfer, als auch die äusserste, das Chlorcalcium enthaltende Röhre mit allen den Theilen, die zuvor mit gewogen waren, auf ihre Gewichtszunahme schnell untersucht und diese für die Chlorcalciumröhre als Wasserdunst, für die Kupferöhre als Sauerstoff in Rechnung gebracht. Inzwischen hat sich das Stickstoffgas in dem grossen Gefäss abgekühlt und man bestimmt die dabei stattfindende Raumverminderung dadurch, dass man an den unteren Hahn ein Gefäss mit Wasser ansetzt und nun den Hahn öffnet, wobei so viel Wasser eintritt, als das Gas durch die Abkühlung dichter geworden ist. Um die Grösse der Verdichtung kennen zu lernen, wechselt man das an dem Hahn liegende Gefäss mit einem anderen, in kubische Zolle eingetheilten Gefäss und öffnet dann den oberen Hahn, wodurch das eingedrungene Wasser wieder abfliesst und seiner Raummenge nach bestimmt werden kann, die dann von dem Gesamtinhalt des grossen Gefässes abgezogen wird. Endlich giesst man den hellgewordenen Inhalt der Woulff'schen Flasche vorsichtig ab (das Abgegossene wird mit Barythydrat in Berührung gesetzt und wieder als Barytwasser benutzt), giesst auf den Bodensatz ausgekochtes Wasser und wiederholt das Abgiessen der hellgewordenen Flüssigkeit und Aufgiessen des Wassers, wobei aber jedesmal die Flasche gut verkorkt werden muss, so oft, bis das Abgegossene kaum noch alkalisch reagirt, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht ihn vollständig aus, trocknet, glüht und wiegt ihn; er besteht aus koh-

lensaurem Baryt, der in 10 Granen 2,2336 Gran Kohlensäure enthält oder 3,51 corrigirten Kubikzollen Kohlensäuregases entspricht. Die Gewichtszunahme des Kupferrohrs drückt für jeden Gran derselben 2,382 corrigirter Kubikzolle Sauerstoffgases, die der Chlorcalciumröhre für jeden Gran der Gewichtszunahme 4,275 auf 0° C. und 336 Linien Barometerstandes berechneter Kubikzolle Wasserdunstes aus. Schliesslich wird die erhaltene Raummenge Stickstoffgases bloss in Betracht der Tension des Wasserdunstes corrigirt, die berechnete Raummenge des Sauerstoffgases und Wasserdunstes auf die Temperatur und den Luftdruck corrigirt, bei welchem das Stickstoffgas gemessen worden ist und das Ganze als gefundenes Resultat zusammengestellt.

In Betreff der Veränderlichkeit der Lufträume durch den Wechsel der Temperatur, des Luftdruckes und der Spannung durch Wasserdampf ist in der Wissenschaft die Annahme sanctionirt worden, das Gewicht der verschiedenen Gasarten für einen Raum zu bestimmen, den dieselben als vollkommen wasserfrei, bei 0° C. und bei einem Barometerstand von 336 Linien einnehmen würden. Da aber gewiss nur sehr selten die Menge irgend einer Gasart unter allen drei Verhältnissen gemessen wird, so muss man die Abweichung davon Berechnungen unterwerfen, um das gefundene Volumen auf diese Normalverhältnisse zu reduciren, was die Correction der Gasarten genannt wird, und der folgende Sätze zu Grunde liegen.

1) Alle Luftarten dehnen sich zwischen — 10 und + 100° C. ganz gleichmässig und zwar für jeden Grad des 100theiligen Thermometers um $\frac{375}{100 \cdot 000}$ oder nahe $\frac{1}{267}$ (genau $\frac{1}{266,666}$. . .) aus. Um nun die Dichtigkeit, die ein bei einer höheren oder niederen Temperatur gemessenes Gasvolumen bei 0° einnehmen würde, zu berechnen, wird zu der Zahl 267 die der über 0° liegenden Temperaturgrade addirt oder die der unter dieser Temperatur liegenden Grade abgezogen und das Verhältniss der gefundenen Zahl zu der das Normalverhältniss ausdrückenden Zahl (267) mit dem gefundenen zu dem gesuchten Volumen verglichen. Gesetzt, es wäre ein Gas bei + 20° C. zu 130 Raumtheilen gefunden worden, so hätte man

$$(267 + 20 =) 287 : 267 = 130 : x (= 121,6)$$

aufzustellen, wenn hingegen jene 130 Raumtheile bei — 9° gemessen worden wären,

$$(267 - 9 =) 258 : 267 = 130 : x (= 134,54),$$

in Rechnung zu bringen.

2) Das Volumen irgend eines Gases steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Luftdruck, d. h. es ist kleiner bei hohem, grösser bei niedrigem Luftdruck. Da nun der Luftdruck, welcher im luftleeren Raum (im Barometer) einer Quecksilbersäule von 28 Zoll oder 336 Linien Pariser Maasses das Gleichgewicht hält, als ein solcher mittlerer Stand am Meerufer für den Normaldruck bei der Bestimmung der Gasarten angenommen worden ist, so wird bei Gasmessungen der beobach-

tete Luftdruck zu dem Normaldruck mit dem beobachteten zu dem gesuchten Gasvolumen verglichen, nachdem dasselbe bereits nach den Wärmeverhältnissen reducirt worden ist. Es wären z. B. jene 130 Volumentheile bei $+20^{\circ}\text{C}$. und 330 Linien Barometerstand gefunden worden, so hätte man, da

$$287 : 267 = 130 : 121,6 \text{ und}$$

$$336 : (336 - 6 =) 330 = 121,6 : x (= 119,42 \dots)$$

ist, für die Normalverhältnisse nur 119,42 Volumentheile zu berechnen, wenn jene aber bei -9°C . und 342 Linien Barometerstand gemessen wären, so würde man

$$258 : 267 = 130 : 134,54 \text{ und}$$

$$336 : (336 + 6 =) 342 = 134,54 : x (= 136,94)$$

erhalten. — Bei Messungen von Gasarten über Quecksilber muss man, wenn der Stand desselben im Messgefäße höher als ausserhalb ist und diese nicht bis zum gleichen Niveau eingetaucht werden können, die Höhe dieser Quecksilbersäule bestimmen und die Linienzahl derselben, da sie einen soviel verminderten Luftdruck auf das eingeschlossene Gas bedingt, von der des beobachteten Barometerstandes abziehen, ehe die barometrische Correction ausgeführt wird.

3) Alle Luftarten nehmen in Berührung mit Wasser eine von den Temperaturverhältnissen abhängige Quantität Wasserdunstes auf und werden dadurch in ihrem Volumen vergrößert. Die Grösse dieser Ausdehnung, welche die Spannung oder Tension des Wasserdunstes genannt wird, ist gleich einem verminderten Luftdruck und zwar für Eisdunst von -10°C . = 1,059 Linien einer Quecksilbersäule

| | | | | | | | | | |
|---|---|---------------|---|--------------------|---|---------|---|---|---|
| " | " | " | - | 5 ^o , | = | 1,486 | " | " | " |
| " | " | " | - | 0 ^o , | = | 2,073 | " | " | " |
| " | " | „ Wasserdunst | + | 5 ^o , | = | 2,887 | " | " | " |
| " | " | " | + | 10 ^o , | = | 3,963 | " | " | " |
| " | " | " | + | 15 ^o , | = | 5,425 | " | " | " |
| " | " | " | + | 20 ^o , | = | 7,383 | " | " | " |
| " | " | " | + | 25 ^o , | = | 9,961 | " | " | " |
| " | " | " | + | 30 ^o , | = | 12,338 | " | " | " |
| " | " | " | + | 35 ^o , | = | 17,703 | " | " | " |
| " | " | " | + | 40 ^o , | = | 23,161 | " | " | " |
| " | " | " | + | 45 ^o , | = | 30,540 | " | " | " |
| " | " | " | + | 50 ^o , | = | 39,409 | " | " | " |
| " | " | " | + | 60 ^o , | = | 64,400 | " | " | " |
| " | " | " | + | 70 ^o , | = | 101,810 | " | " | " |
| " | " | " | + | 80 ^o , | = | 155,910 | " | " | " |
| " | " | " | + | 90 ^o , | = | 233,880 | " | " | " |
| " | " | " | + | 100 ^o , | = | 336,000 | " | " | " |

Wenn also Luftarten über Wasser befindlich oder aus Wasser entwickelt worden sind, muss die durch den aufgenommenen Wasserdunst vergrösserte Raummengung nach der angegebenen Tension corrigirt werden. Diese Reduction verbindet man sogleich mit der barometrischen Correction, indem man das *minus* der Linienzahl am Barometer und die Zahl der Linien der bei der beobachteten Temperatur stattfindenden Wasserdunstension von dem normalen Luftdruck (von 336 Linien) abzieht und dann wie oben vergleichend rechnet. So wurden die thermometrisch corrigirten 121,6 (von den bei 20° C. beobachteten 130) Raumtheile einer Dunstension von = 7,383 Linien ausgesetzt, also, da der beobachtete Barometerstand 330 Linien beträgt, $336 - 6 - 7,383 = 322,617$ als vergleichende Zahl zu setzen sein und dann 116,76 durchaus corrigirte Raumtheile erhalten, also nur ganz nahe $\frac{9}{10}$ der gemessenen Raummengung einer Luft auf ihr Gewicht berechnet werden.

Ermittlung des Arsens.

Die Arsenverbindungen, bekannt nach ihren äusserst giftigen Wirkungen und in Künsten und Gewerben, auch als Vertilgungsmittel für Ratten, Mäuse u. s. w. vielfach im Gebrauch, geben sehr oft zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Anlass, die bei Erkenntniss gerichtliche Untersuchungen zur Folge haben, mit denen nicht selten Apotheker beauftragt werden. Da die Art der Verbindung des Arsens, mit der die Vergiftung stattgefunden hat, nicht immer als solche aufgefunden werden kann, so ist jetzt als Grundsatz maassgebend, dass eine Entscheidung und hiermit ein richterliches Erkenntniss oder schwurgerichtliches Votum von dem stattgefundenen Nachweis des reinen Arsens abhängig gemacht wird. Der Apotheker oder der mit der Untersuchung betraute Chemiker hat mit der strengsten Gewissenhaftigkeit dabei zu verfahren, dahin zu sehen, dass ihm die zur Untersuchung übergebenen Substanzen mit einem Amtssiegel verschlossen sind, und dass sie während der Untersuchung für Jedermann unzugänglich bleiben, auch das Arbeitslocal während seiner etwaigen Abwesenheit sicher verschlossen ist, muss von der absoluten Reinheit seiner Reagentien und der bei der Untersuchung in Anwendung kommenden Geräthschaften überzeugt sein und darf sich, wenn er wirklich Arsen aufgefunden hat, weder durch Interesse noch durch Aengstlichkeit verleiten lassen, die gefundenen Resultate zu verleugnen oder zu bemänteln. Dem mit der Untersuchung beauftragten Sachverständigen müssen aber auch alle verdächtigen Gegenstände, wie Speisen und Getränke, das Ausgebrochene der Vergifteten und der Mageninhalt der Verstorbenen übergeben wer-