Abäthmen (Cupellarum ustulatio. — Rougissement des Coupelles). Das vollständige Trocknen der aus angeseuchteter Holz- oder Beinasche gesormten Cupellen durch viertelstündiges oder längeres Glühen unter der Mussel im Probirosen. Nicht abgeäthmet, würden die Cupellen, wegen zurückgehaltener Feuchtigkeit, beim Gebrauch leicht Risse bekommen, oder ein Umherspritzen des Bleis verursachen.

Abblicken s. Blick.

Abbrand (Scoria. — Consomption par le feu). Der dünne Ueberzug, mit dem sich in der Hitze ein Metall, in Folge seiner Oxydation, auf der Oberfläche bekleidet.

Abbrühen (Excaldare. — Echauder). Das Erweichen vegetabilischer Substanzen durch siedendes Wasser, um sie leicht von ihrer Oberhaut zu befreien.

Abdampsen, Abdunsten (Evaporare. — Evaporer). Die wichtige und sehr oft ersorderliche Arbeit, durch welche man die flüchtigeren Theile einer Flüssigkeit von den weniger flüchtigen ganz oder theilweis trennt, indem man die ersteren in Damps verwandelt, oline sie, wie bei der Destillation, zur Benutzung aufzusangen, und ohne die Flüssigkeit in wallendes Sieden zu versetzen. So dampst man Lösungen ab, um die in ihnen enthaltenen wenig oder gar nicht flüchtigen Stoffe entweder in sester oder dickslüssiger Gestalt zu erhalten, oder auch so weit von ihrem Lösemittel zu besreien, dass sie beim Erkalten der Flüssigkeit in Kristallen anschießen, oder bequemer und vollständiger durch Fällmittel niedergeschlagen werden können. Im ersten Fall heißt die Operation auch Eintrocknen, Eindicken, im letztern Eindampsen oder Einengen, auch Abrauchen, wenn die davongehende Substanz, z. B. Chlorwasserstossäure, einen starken Rauch verbreitet.

Das Abdampsen der Flüssigkeiten beruht auf deren Verdunstung, geht mithin desto rascher von statten, je schneller Damps aus denselben gebildet und je schleuniger und vollständiger er entsernt wird. Bezweckt man also, wie es meistens der Fall ist, eine rasche Abdampsung, so ist es unumgänglich, die verdunstende Obersläche der Flüssigkeit möglichst zu vergrößern, und dies wird erreicht einerseits dadurch, dass man die Gefäse, in welchen die Abdampsung geschieht (Abdampsgefäse), recht weit und slach nimmt, andrerseits aber, wenn das Abdampsen in der Wärme vorgenommen wird, durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit, wodurch zugleich die heißeren Theile derselben aus dem Innern schneller an die Obersläche gebracht werden. Zur Beschleunigung des Abdampsens pslegt man auch häusig die Flüssigkeiten so weit zu erhitzen, dass sich aus ihrem Innern Dampsblasen entwickeln, dass sie sie-

det. Dann nennt man den Vorgang, der streng genommen kein Abdampfen mehr ist: Einkochen. In diesem Falle kommt es weniger auf eine große Oberfläche der Flüssigkeit an, da die Dampfbildung hauptsächlich an den Wänden des Gefäßes vor sich geht; die Erfahrung hat sogar gelehrt, dass die Verdampfung beschleunigt wird, wenn das Gefäß, in welchem die Flüssigkeit siedet, mit einem passenden Deckel verschlossen, und letzterer zum Entweichen des Dampfes mit einer Abzugsröhre versehen ist. Bei Abdampfungen im Großen hat Brame - Chevallier in neuester Zeit die Dampfbildung auch dadurch zu befördern gesucht, dass er heiße Luft mittelst einer Pumpe bis zum Boden der Abdampfkessel hinabtreibt, unter einen zweiten siebförmig durchlöcherten Boden, von welchem aus sie dann fein zertheilt die Flüssigkeit durchstreicht, und mit Wasserdampf gesättigt an der Oberfläche entweicht. Die Flüssigkeit geräth dabei in starkes Aufwallen, und verdampft, wenn sie durch die heiße Lust auch nur bis 45° R. erwärmt worden, mit erstaunlicher Schnelligkeit. Früher schon hat Kneller eine ähnliche Vorrichtung angegeben, welche nur darin von der eben genannten abweicht, dass die erwärmte Lust mittelst eines Systems von Röhren durch die Flüssigkeit getrieben wird. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen werden aber diese und andere mechanische Vorkehrungen zur Beschleunigung des Abdampfens nicht augewandt, weil es bei ihnen nicht auf Ersparung von Zeit und Brennmaterial ankommt, wohl aber, besonders bei quantitativen Analysen, auf möglichste Verhütung eines jeden Verlustes an der abzudampfenden Flüssigkeit. Deshalb erhitzt man in solchen Fällen die Flüssigkeiten nicht bis zum Aufwallen, sondern erwärmt sie nur mäßig, und lässt sie dabei ohne alles Umrühren ruhig abdunsten; auch vermeidet man aus gleichem Grunde jeden unnöthigen Wechsel der Gefäße, und bedient sich daher zu dieser Operation nicht immer der eigentlichen Abdampsschalen, sondern mitunter auch der Bechergläser, wenn die abzudampfende Flüssigkeit einmal in diesen befindlich ist. Was das zweite Erforderniss zum Abdampfen betrifft, nämlich die Entfernung der aus der Flüssigkeit bereits gebildeten Dämpfe, so befördert man sie im Grosen wohl durch mechanisch hervorgebrachten Luftwechsel, im Kleinen überlässt man sie aber meistens sich selbst oder dem schwachen Luftzug, welcher durch die Erwärmung des Abzudampfenden, besonders unterhalb eines Rauchfangs, veranlasst wird; in gewissen Fällen, von denen sogleich die Rede seyn wird, beschleunigt man sie indess auch hier durch künstlichere Mittel, durch Absorption der Dämpfe mittelst hygroskopischer Substanzen, mit und ohne Anwendung einer Luftverdünnung.

Das Abdampfen geschieht entweder an offener Luft, mit und ohne Erwärmung des Abzudampfenden, oder in abgeschlossenem Raume, mit

und ohne Zutritt der Luft.

Das Abdampfen an offener Luft ohne künstliche Erwärmung, in gewöhnlicher Temperatur, das sogenannte frei willige Abdampfen, wird angewandt, um aus Flüssigkeiten Stoffe abzuscheiden, die in höherer Temperatur zersetzt und mit verslüchtigt werden würden, oder auch, um regelmäsige Kristalle aus solchen Salzlösungen zu erhalten, die bei rascherem Abdampfen nur verworrene Massen geliefert hätten. Flüssigkeiten, die dem freiwilligen Abdampfen ausgesetzt werden sollen, braucht man nur in weiten, slachen Gefälsen, wohl bedeckt, an einen trocknen, mässig warmen Ort zu stellen, und daselbst eine hinreichende Zeit stehen zu lassen. Zur Bedeckung nimmt man Leinewand oder besser Fliefspapier, das man am Rande der Schalen durch Umkniffen befestigt; eine solche Bedeckung verzögert die Verdunstung zwar etwas, ist aber bei der meist immer langen Dauer dieser Operation nothwendig, um Staub und Schmutz von der Flüssigkeit abzuhalten. Eben so hat man jede Erschütterung des Gefäßes zu vermeiden, wenn der Zweck dieses Abdampfens auf die Erlangung deutlich ausgebildeter Kri-

stalle gerichtet ist.

Rasche Fortschaffung der gebildeten Dämpfe und möglichste Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit befördern, wie überhaupt alle Abdampfungen, so auch die freiwillige, und daher hat man für diesen Process im Großen besonders eingerichtete Vorrichtungen ersonnen. Dahin gehört der von Montgolfier zur Concentrirung des Traubensafts vorgeschlagene Ventilator, ein Flügelrad, welches dicht über der Flüssigkeit durch irgend eine äußere Kraft in Rotation versetzt wird, und dadurch einen beständigen Luftwechsel hervorbringt. Andererseits beruht die Wirkung des Gradirens auf der Oberflächenvergrößerung, welche die Flüssigkeit, gewöhnlich Salzsoole, durch die Zertheilung in Tropfen während des Herabträufelns an den Dornwänden der Gradirhäuser erleidet.

Das Abdampsen an offener Luft unter künstlicher Erwärmung, unter allen Abdampfungsarten die gemeinste, geschieht zum Behufe chemischer Untersuchungen über Lampenfeuer, am besten über der Weingeistflamme, auf der Sandkapelle oder dem Wasserbade, in Schalen oder Tiegeln, auch wohl Bechergläsern. Dabei zu beobachtende Regeln sind folgende: Damit ein Luftwechsel über der abzudampfenden Flüssigkeit stattfinde, und zugleich die entstandenen Dämpfe abgeleitet werden, nehme man diese Operation unter einem Rauchfang vor, und bedecke die Schalen, zur Abhaltung von Staub und Rufs, mit Fliefspapier, das man um den Rand derselben durch Umkniffen befestigt. Man achte aber darauf, dass von dem Inhalt der Schale nichts gegen das Papier spritze, theils damit nichts verloren gehe, theils damit nicht das Hinaufgespritzte etwas von der vielleicht auf das Papier gefallenen Asche löse, und beim Wiederhinabtröpfeln die Flüssigkeit in der Schale verunreinige. Gewisse Substanzen, besonders Ammoniaksalze, haben die Eigenschaft, dass ihre Lösungen an der Innenwand der Schale in die Höhe steigen, über den Rand hinweggehen und an der Außenseite effloresciren. Diesem besonders für quantitative Untersuchungen sehr großen Uebelstande wird vorgebeugt, wenn man die Schale an der Seitenwand heißer als am Boden erhält, weil dann die sich hinaufziehende Salzlösung völlig austrocknet und für die nachfolgende einen Damm bildet. Geschieht das Abdampfen beim oder nahe beim Siedepunct der Flüssigkeit, so muss man diese beständig umrühren, vor allem, wenn diese dickflüssig ist oder feste Stoffe abzusondern anfängt, weil sonst, durch plötzliche Dampfentwicklungen an einigen sehr heifs oder gar trocken gewordenen Stellen des Bodens der Schale, kleine Explosionen erfolgen, und einen Theil der Masse hinausschleudern können. Besonders ist diese Vorsicht nöthig, wenn ein schweres Pulver in der Flüssigkeit am Boden liegt, da hiedurch die Mittheilung der Hitze nach oben sehr verlaugsamt, dagegen unten so angehäuft wird, dass zuletzt der am Boden des Gefäßes entwickelte Wasserdampf das ant ihm lastende Pulver unter starken Stößen in die Höhe wirst, wodurch sowohl das Gefäß, falls es von Glas ist, zertrümmert, als auch ein Theil des Abzudampfenden hinausgeschleudert werden kann. Um dies zu verhüten und doch schnell abzudampfen bringt Berzelius solche Flüssigkeiten in einen Platintiegel, und legt diesen auf das Gestell einer Oellampe mit einfacher Flamme, so geneigt, dass diese den Tiegel nur seitwärts trifft, also nur auf die Flüssigkeit wirkt, ohne merklich das an deren Boden befindliche Pulver zu erwärmen, Ist die Flüssigkeit so weit abgedunstet, dass ihr Rand von der Flamme getroffen werden würde, so muss man letztere fortrücken, so dass sie nur oberhalb der Flüssigkeit auf den Tiegel wirkt, weil sonst am Rande der Flüssigkeit Salzmasse eintrocknen und wegspringen könnte. Auf gleiche Weise lassen sich auch die vorhin erwähnten Efflorescenzen beim Abdampfen verhüten. Am vollständigsten und besten kann dieses Aufstoßen und Spritzen bey analytischen Arbeiten vermieden werden, wenn man das Abdampfen auf einem Wasserbade vornimmt, in einem etwas größern Platin - oder Silbertiegel, der dazu sehr geeignet ist. Die saure Flüssigkeit, aus welcher bei einer Mineralanalyse durchs Eintrocknen die Kieselerde quantitativ bestimmt werden soll, kann selbst bei der größten Vorsicht nicht über Lampenfeuer, oder überhaupt über freiem Feuer, abgedampft werden, weil sich bei einer gewissen Concentration eine Gallerte bildet, bei der Verluste durch das Aufstoßen unvermeidlich sind. Solche Flüssigkeiten müssen nothwendig auf dem Sandbade entweder in sehr gelinder Wärme oder, wenn man die Operation durch stärkere Hitze beschleunigen will, unter stetem Umrühren in einer Porzellanschale abgedampst werden.

Im Großen wird diese Art des Abdampfens entweder über freiem Feuer oder mittelst Wasserdämpfe oder erhitzter Flüssigkeiten bewerkstelligt, in Kesseln oder Pfannen, die dem jedesmaligen Zweck angepasst sind. Ersparung von Zeit und Brennmaterial ist hierbei eine Hauptbedingung, nach der sich die Construction der Abdampfgefäße richten muss. Wo Flüssigkeiten nur bis zu einem gewissen Punct, z. B. bis 75 oder 80° R., erhitzt werden dürfen, weil sie sonst Zersetzungen erleiden, ist die Heizung mit Wasserdämpfen sehr vortheilhaft, und daher hat man sie in neuerer Zeit mehrfach zur Eindampfung des Zuckersyrups, zur Bereitung von Extracten etc. angewandt. Man bringt hiebei das Wasser in einem durch einen Deckel oder Helm verschlossenen Kessel zum Sieden, und leitet aus ihm die Dämpse durch eine Röhre unter die Abdampfgefässe in den Zwischenraum der doppelten Böden, mit denen diese Gefässe alsdann versehen sind, und von welchen der untere zur gelegentlichen Ablassung des aus dem Dampf verdichteten Wassers einen Hahn besitzt, Die Heizung mit dem Dampf hat den Nutzen, dass man mit einem einzigen Feuer zugleich mehre Abdampfungen betreiben kann; auch verhütet sie das Anbrennen und Ansetzen der aus den Flüssigkeiten sich abscheidenden Stoffe. Zur Verhütung des letztern Uebelstandes hat man auch bei Abdampfungen über freiem Feuer, z. B. in Westindien bei Abdampfung des Zuckerrohrsafts, die Einrichtung getroffen, dass die Pfanne mit dem Boden unmittelbar auf Mauerwerk steht und das Feuer nur um ihre Seitenwand circulirt, so dass, da die Pfanne zugleich fortwährend voll erhalten wird, und der zu Boden fallende Zucker nicht mehr vom Feuer getroffen wird, man diesen mit Löffeln ausschöpfen kann. Zu gleichem und ähnlichen Zwecken hat man sich auch im Großen, statt des freien Feuers, der Heizung mit Bädern von Oel, Thran, Steinkohlentheer, Chlorcalciumlösung u. s. w. bedient. Zu dieser Art von Abdampfung gehört ferner noch das von Cleland in die Zuckersiederei ein-

5

geführte Gradiren mit heißer Luft. Die Zuckerlösung wird dabei zunächst in einer durch Dampf geheizten Pfanne erwärmt, und dann durch eine Pumpe in einen über der Pfanne befindlichen flachen Behälter gebracht, aus dessen siebförmig durchlöchertem Boden sie jetzt über ein ringsum eingeschlossenes System von mehren Reihen horizontaler, dicht zusammenliegender kupferner Röhren, die sämmtlich durch Dampf geheizt sind, wieder in die Pfanne herabträufelt, während zugleich von unten, dicht über der Pfanne, heiße Luft durch die Zwischenräume der Röhren geleitet und, nachdem sie das ganze System durchstrichen, oben mit den Dämpfen hinausgelassen wird. Continuirliche Wiederholung dieses Processes bringt die Zuckerlösung bald auf den nöthigen Concentrationsgrad. Endlich sind hieher auch noch Vorrichtungen zu rechnen, wie z. B. der Field'sche Ofen, wo in einem schrankförmigen Verschlusse flache Abdampfschalen etagenmäßig über einander stehen, und Luft, die in den Kanälen eines darunter befindlichen Ofens geheizt worden ist, dicht über die Obersläche der in den Schalen befindlichen Flüssigkeiten fortgeleitet wird.

Das Abdampfen im geschlossenen Raume ohne Entfernung der Luft wendet man im Kleinen hauptsächlich an, um zerfließliche Salze in gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten. Es wird einfach dadurch bewirkt, dass man die Schale, welche die abzudampfende Flüssigkeit enthält, in oder, mittelst einer Unterlage, auf eine größere, etwa zur Hälste mit concentrirter Schweselsäure gefüllte Schale setzt, und das Ganze mit einer Glasglocke überdeckt. Letztere kann auf einer lackirten Holzplatte oder einer ebenen Porzellanscheibe stehen, und schließt für diesen Zweck schon hinreichend, wenn sie auch nicht am Rande abgeschliffen ist. Zur vollen Abhaltung der äußern, immer mehr oder weniger feuchten, Luft bestreicht indess v. Bonsdorff den Rand der Glocke mit Talg, wodurch allerdings ein dichterer Verschluss bewirkt wird. Auch hat derselbe diese Vorrichtung dahin abgeändert, dass er zur Aufnahme der Schwefelsäure eine Schale, von Glas oder Porzellan, mit ebenem Boden und fast senkrecht aufsteigender Wandung nimmt, und in diese eine Glasglocke von solcher Größe stellt, dass sie eben Platz in der Schale hat. Die Glocke ist oben mit einer Oeffnung versehen, damit man zu den Abdampfschalen kommen könne, ohne genöthigt zu seyn, dieselbe aus der Schwefelsäure zu heben, was übrigens, wenn es nöthig ist, mit Vorsicht geschehen muss, damit nichts von der daranhängenden Säure in die Schalen falle. Für gewöhnlich wird die Oeffnung durch eine ihren Rand luftdicht umschließende Glasglocke verstöpselt. Die Abdampsschalen ruhen auf Spitzgläsern, die in der Schwefelsäure stehen, und sind, damit man sie auch in geneigter Lage aufstellen könne, was zum vollständigen Absondern der Kristalle von ihrer Mutterlauge nothwendig ist, außerhalb am Boden mit einem Knopf versehen, mit dem man sie auf den Rand des untergestellten Glases stützen kann, wie es Fig. 1, Taf. I vollends verdeutlichen wird. Die Spitzgläser dienen dabei zur Auffangung der Mutterlauge. Das Abdampfen in diesen Apparaten beruht, wie leicht begreiflich, darauf, dass die concentrirte Schwefelsäure den aus der Salzlösung aufsteigenden Wasserdampf absorbirt. Die Luft dabei hat nur den Nutzen, dass sie die Verdampfung verlangsamt, ohne welches man selten gut ausgebildete Kristalle erhalten würde. Sollte die Verdunstung dennoch zu schnell vor sich gehen, ein Theil der bereits gebildeten wohl gar verwittern, so muss man eine weniger concentrirte Schwefelsäure anwenden. Der oben beschriebene Apparat ist übrigens mancher Abänderung fähig, und Jeder, der einige Erfahrung in chemischen Arbeiten hat, wird denselben nach

seiner Einsicht und Bequemlichkeit einrichten.

Das Abdampfen im geschlossnen luftleeren oder luftverdünnten Raum, ein von Les lie zuerstangegebenes Verfahren, weicht nur darin von dem eben beschriebenen ab, dass man mittelst einer Luftpumpe die Lust zum Theil oder ganz aus dem Apparat entfernt. Natürlich muss dieser hiebei luftdicht schliefsen, und daher ist es nöthig, dass sowohl der Rand der Glocke als auch die Platte, die ihr zur Unterlage dient, wohl abgeschliffen sey. Um die innige Berührung zwischen beiden noch mehr zu befördern, ist es gut, den Glockenrand vorher mit Fett oder einem Gemenge von Fett, Wachs und Terpentin zu bestreichen. Will man die Glocke nicht unmittelbar auf den Teller der Luftpumpe stellen, damit man diese auch noch zu anderen Zwecken benutzen könne, so nimmt man zur Unterlage dieses Abdampfapparats eine mattgeschliffene Platte von dickem Spiegelglase, und setzt auf diese eine am Rande gleichfalls abgeschliffene Glasglocke, versehen oben mit einer durch einen Hahn verschliefsbaren Oeffnung, welche durch eine biegsame lange Bleiröhre mit der Luftpumpe zu verbinden ist. Als austrocknende Substanz wendet man, je nach den Umständen, concentrirte Schwefelsäure, geschmolzenes und zerstückeltes Chlorcalcium, geglühte und grobgepülverte Pottasche u. s. w. an; Leslie empfiehlt sogar getrocknete Hafergrütze. Bei Anwendung dieser Methode darf man die Glocke nicht sogleich ganz luftleer machen, weil sonst die Flüssigkeit die in ihr enthaltene Luft so plötzlich entlässt, oder, wenn sie sehr flüchtiger Natur ist, so stark aufsiedet, dass dadurch leicht ein Theil derselben überspritzen könnte. Man verdünne daher anfangs die Luft nur bis zu einer Elasticität von zwei bis drittehalb Zoll Quecksilberhöhe, warte dann eine Viertelstunde, und fahre nun fort, in Pausen von 15 bis 20 Minuten den innern Druck jedesmal um einen Zoll der Barometerprobe zu vermindern, so lange es die Luftpumpe zulässt (S. Luftpumpe). Das Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe ist bei chemischen Untersuchungen von häufiger Anwendung. Man bedient sich desselben in allen Fällen, wo ein rasches Verdunsten bei Ausschluss der Luft erforderlich ist. Will man die Verdunstung noch mehr beschleunigen, so stellt man die Abdampfschalen in ein Gefäß mit erwärmtem Sand,

In neuerer Zeit ist das Abdampsen im lustverdünnten Raume auch zu technischen Zwecken angewandt, namentlich von Howard zum Einsieden des Zuckersyrups. Das Versahren sieht aber hier mehr einer Destillation ähnlich, und wird auch immer durch Wärme unterstützt. Der Apparat besteht aus einem slach gewölbten Abdampskessel, der lustdicht mit einem Helm und mit einer Vorlage versehen ist, und durch Damps geheizt wird. Hähne, die an den geeigneten Stellen angebracht sind, dienen dazu, um einerseits die abzudampsende Flüssigkeit ein- und auszulassen, andererseits aber, um die Lust fortzuschaffen. Letzteres geschah früher mittelst einer Lustpumpe, gegenwärtig treibt man aber vortheilhaster die Lust mittelst eines Dampsstroms aus, der zu dem Ende aus einem besondern Dampskessel durch den ganzen Apparat geleitet wird. Nach dieser Entsernung der Lust wird der Apparat wieder lustdicht verschlossen, der Kessel erwärmt und die Vorlage abgekühlt, wozu diese mit einem Gefäse umgeben ist, in dem kaltes Wasser beständig erneut

wird. Klar ist, dass jetzt eine Destillation bei einer verhältnissmäßig niedrigen Temperatur eintreten wird. Näheres darüber bei dem Artikel Zucker.

Ein ähnliches Destillations-Verfahren wendet Berzelius im Kleinen an, um Lösungen abzudampsen, die einerseits vor dem Zutritt der Luft geschützt werden müssen, andererseits aber nicht unter die Luftpumpe gebracht werden dürfen, weil ihre Dämpfe dieselbe angreifen, wie z. B. Lösungen von Schwefelbasen, Schwefelsalze. Das Verfahren unterscheidet sich indess von dem vorigen wesentlich dadurch, dass zwar der Zutritt der äußeren Luft, nicht aber ihr Druck auf die abzudampfende Flüssigkeit abgehalten ist. Die Flüssigkeit befindet sich nämlich in einer tubulirten Glasretorte, deren Hals mittelst eines durchbohrten Korks mit einer tubulirten Vorlage verbunden ist, aus deren Oeffnung ein dünnes offenes Rohr in die freie Lust führt. Die Tubulatöffnung der Retorte ist mit einem Pfropfen verschlossen, durch den luftdicht ein Glasrohr geht, welches darin fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit hinabreicht, draußen aber rechtwinklicht umgebogen ist und zu einer Entwicklungsflasche führt, aus welcher Kohlensäure oder besser noch Wasserstoffgas entbunden wird. Dies Gas streicht also durch den ganzen Apparat, und führt, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird, die Wasserdämpfe schneller fort, als es durch blosse Destillation geschehen würde.

Je nach dem Zweck des Abdampsens ist auch der Concentrationsgrad, welchen man dabei der abdunstenden Flüssigkeit geben muss, verschieden. Wir verweisen deshalb auf die einzelnen Artikel, namentlich

auf den: Kristallisirung.

Abdampfgefälse. Die Gefälse, deren man sich bei chemischen, namentlich analytischen Untersuchungen zu Abdampfungen bedient, sind entweder Tiegel, oder Bechergläser, oder eigentliche Abdampfschalen, offene, flache Schalen, mit ebenem oder wenig gewölbten Boden, von Glas, Porzellan oder Metall, namentlich von Platin und Silber. Blei, Zinn und Kupfer werden nur im Großen bei pharmaceutischen und technischen Operationen als Material zu Schalen, Pfannen und Kesseln angewandt. Platinschalen sind zwar am theuersten, aber auch am vorzüglichsten, und überall anwendbar, wo nur nicht Königswasser in der Flüssigkeit zugegen ist, oder sich Chlor oder Brom aus derselben entwickeln könnten. Nothwendig sind sie, im Fall die Flüssigkeit freie Säure enthält, besonders für Mineralanalysen bei der ersten Abdampfung oder sogenannten Gelatinirung. Glasschalen sind hiezu nicht anwendbar, weil sie gewöhnlich von der überschüssigen Säure angegriffen werden, auch beim Eintrocknen der Masse, wenn es nicht sehr vorsichtig geschieht, leicht springen. Porzellanschalen, obwohl sonst anwendbar, haben dagegen den Nachtheil, dass man auf ihnen, wegen ihrer weißen Farbe, leicht einen Theil der herauszunehmenden Kieselerde übersieht. Schalen von Silber, jedoch von chemisch reinem, sind in allen Fällen anwendbar, wo die Flüssigkeit nur keine freie Säure enthält; besonders geeignet sind sie zum Einkochen alkalischer, zumal ätzender Laugen, und hiebei haben sie selbst den Vorzug vor den Platinschalen, weil diese beim Eintrocknen und Schmelzen des Aetzkali's bedeutend angegriffen werden. Als Glasschalen dienen Uhrgläser oder ausgesprengte Boden zerbrochener Kolben und Retorten, Glasgefäße mit unebenen oder einwärts gebogenen Boden darf man nicht anwenden, weil diese

fast immer springen. Aus gleichem Grunde darf man beim Eintrocknen einer Substanz die Temperatur nie bis zur Siedhitze des Wassers steigern. Eben so hat man dafür zu sorgen, dass beim Abdampfen der Rand der Glasschale nicht bedeutend heißer werde, als die Flüssigkeit, weil sonst bei der geringsten Erschütterung, welche die kältere Flüssigkeit mit den heißen Stellen in Berührung bringt, unsehlbar ein Zerspringen der Schale erfolgt. Auch beim Abheben der Schalen, insbesondere der halbkugelförmigen, ist die Vorsicht zu beobachten, dass man sie nicht am Rande, sondern unten ansasse. Schalen von ächtem Porzellan sind, nächst denen von Platin, die anwendbarsten. Auch Schalen von Gesundheitsgeschirr sind brauchbar, jedoch wegen ihrer größeren Stärke mehr dem Zerspringen ausgesetzt, was bei Schalen von ächtem Porzellan nur bei sehr plötzlichem Temperaturwechsel zu fürchten ist. Wedgewoods Steingut eignet sich nicht zu Abdampfschalen, weil es nicht nur leicht springt, sondern auch von den Flüssigkeiten durchdrungen wird. Chinesisches Porzellan wird von sauren Auflösungen bald angegriffen. Die gewöhnlichsten Formen der Abdampfschalen ersieht man an Fig. 2, Taf 1.

Abdampfgefälse von Zinn werden selten zu chemischen Untersuchungen, sondern meist nur zu pharmaceutischen Zwecken, namentlich zur Bereitung der Extracte, angewandt. Schalen und Kessel, aus gewalzten Bleiplatten getrieben, sind zu manchen Arbeiten im Grossen, wo man die leicht zerbrechlichen Glas- und Porzellanschalen den Arbeitern nicht anvertrauen darf, unumgänglieh nöthig. So z. B. bedient man sich zum Abdampfen von Alaun- und Kupfervitriollaugen bleierner Pfannen, in welchen die Flüssigkeit mittelst horizontal durchlaufender Röhren von Eisen, die gleichfalls mit Bleiplatten belegt sind, erhitzt wird. Salzsoole wird in eisernen, Salpeterlauge, Zuckerlösung in kupfernen Gefälsen abgedampft. Bleierne Gefälse werden unter den Säuren nur von der Salpeter- und ein wenig von der Essigsäure angegriffen, ja selbst von diesen nur höchst unbedeutend, wenn Schwefelsäure oder ein Salz derselben zugegen ist. Mit Ausnahme dieser Säuren, der aetzenden Alkalien und der von Blei gefällt werdenden Metallösungen kann man die meisten Lösungen in Bleigefäßen abdampfen. Aus den pharmaceutischen Laboratorien sind sie jedoch wegen möglicher Verunreinigung der Präparate mit einem geringen Antheil Blei gänzlich

verbannt.

Abdampfen mit Vortheil zu betreiben, besonders eingerichteter Oesen von zuweilen ziemlich zusammengesetzter Bauart. Einige derselben sind bereits in dem Artikel Abdampsen ausgeführt; andere sollen bei ihren speciellen Anwendungen noch erwähnt werden. Bei wissenschastlichen Untersuchungen bedient man sich von Vorrichtungen, die den Namen Abdampsösen erhalten könnten, nur des Sand-, Wasser- und Dampsbades. Die einsachste Form des Dampsbades, in welcher dasselbe zu Abdampsungen geringer Mengen von Flüssigkeiten über der Weingeistlampe mit vieler Bequemlichkeit angewandt werden kann, besteht in einer Porzellanschale mit ausgepasstem ringsörmigen Deckel von Kupser- oder Eisenblech, dessen kreisrunder Ausschnitt eine kleinere Porzellanschale ausnimmt. In letztere gießt man die abzudampsende Flüssigkeit, in erstere, etwa bis zu ihrer Hälfte, reines Wasser, welches durch eine dar-

unter gestellte Weingeistlampe fortwährend im Sieden erhalten wird. In neuerer Zeit hat man auch den Ring der größeren Schale von Porzellan und mit ihr aus einem Stücke versertigt, was den Apparat noch mehr vereinfacht. Eine Erhöhung der Temperatur über 100° C. ist nicht zu befürchten, da die kleinere Schale in dem Ringe selten so dicht schließen wird, dass nicht der Dampf aus der größeren Schale leicht entweichen könnte. (S. Fig. 3, Taf. I.)

Die unter dem Namen Abdampf-Apparate besonders für pharmaceutische Operationen angegebenen und angewandten Oefen dienen gewöhnlich nicht bloß zum Abdampfen, sondern auch zum Digeriren und Extrahiren. Meistens beruhen sie auf der Anwendung des Wasserdampß als Heizmittel, und daher sollen sie unter dem Artikel Dampfbad

näher beschrieben werden.

Abgielsen (Decantatio. - Décantation). Das Absondern einer Flüssigkeit von dem in ihr befindlichen Bodensatz durch allmäliges Neigen des Gefälses, so dass sie langsam über den Rand desselben abfließt. Diese Operation wird eigentlich nur im Kleinen angewandt; bei Prozessen im Großen, wo sie wegen des Gewichts der Gefässe und ihres Inhalts nur schwierig ausführbar wäre, nimmt man dagegen die Flüssigkeit mit einem Heber ab, oder lässt sie durch Hähne aussließen, deren mehre in verschiedener Höhe am Fasse angebracht sind, und die man von oben herab einen nach dem andern öffnet, so wie es die fortschreitende Ablagerung des Bodensatzes gestattet. Bei analytischen Untersuchungen wird das Abgießen häufig erfordert, besonders um Flüssigkeiten auf die Filter zu bringen. Da hiebei durchaus nichts von der Flüssigkeit verloren gehen darf, so hat man sorgfältig zu verhüten: 1) dass kein Tropfen an der Außenseite des Gefäßes herabsließe und 2) dass in dem Trichter kein Spritzen verursacht werde. Den ersten Uebelstand vermeidet man, wenn man dafür sorgt, dass der abfließende Strahl keinen zu spitzen Winkel mit der Wand des Gefäßes macht. Das Gefäß muss daher nicht zu voll sein, und seine Wand nicht senkrecht in die Höhe gehen, sondern am Rande glockenförmig nach Außen biegen. Noch sicherer lässt sich das Herabsließen an der Außenseite vermeiden, wenn man die Stelle des Randes, wo man ausgiefst, mit etwas Talg bestreicht; dann ist man nicht von der Form des Gefälses abhängig. Der Reinlichkeit wegen steckt Berzelius das dazu anzuwendende Stück eines Talglichts in einen Cylinder von Holz oder Bein, aus dem es am Rande etwas hervorragt. Bei sehr heilsen Flüssigkeiten oder starken Aetzlaugen ist jedoch der Talg nicht anwendbar. Was den zweiten Uebelstand, das Umherspritzen, betrifft, so wird er vermieden, wenn man die Flüssigkeit nicht in einem freien Strahle auf den Trichter gießt, sondern längs einem nassen Glasstabe herablließen lässt, den man, während man das Gefäß mit der einen Hand hält und langsam neigt, mit der andern Hand an die mit Talg bestrichene Stelle setzt, so dass er beinahe einen rechten Winkel mit der Wand des Gefässes bildet und dicht über der Flüssigkeit im Trichter endet. Statt dieser Art des Abgießens bedient man sich auch sehr häufig einer Saugröhre (Stechheber, Pipette), um Flüssigkeiten ohne Verlust aus einem Gefälse in ein anderes zu bringen. Bei Anwendung von Platingefälsen ist übrigens das Bestreichen des Randes mit Talg nicht erforderlich.

Abknistern, Decrepitiren (Decrepitatio. — Décrépitation). Gewisse Salze enthalten in krystallisirtem Zustande zwischen ihren Lamellen eine Portion Wasser mechanisch eingeschlossen, theils ohne eigentliches zu ihrer Zusammensetzung gehörendes Kristallwasser, wie z. B. das Kochsalz, theils neben denselben, wie z. B. das essigsaure Kupferoxyd, der Brechweinstein. Wenn man solche Kristalle erhitzt, um sie zu trocknen, so werden sie von jenem in Dampf verwandelten mechanisch eingeschlossenen Wasser mit einem eigenthümlichen Geknister oder Geprassel auseinander gesprengt und in Splittern umhergeworfen. Diese Erscheinung nennt man Verknistern, das dabei fortgehende Wasser: Verknisterungswasser (Decrepitationswasser), und die Vertreibung desselben durch Erhitzen der Kristalle: Abknistern. Enthalten die Kristalle neben dem Decrepitationswasser, dessen Menge übrigens nach der Größe der Kristalle veränderlich ist, chemisch gebundenes Wasser, Kristallwasser, so geht dies immer später fort, und zwar, da es gleichförmig verbreitet und selbst in dem kleinsten Theile des Salzes enthalten ist, ruhig, ohne alles Geräusch. Bei Mineralien, die ein blättriges oder späthiges Gefüge haben, könnte das Zerspringen unter Geknister auch durch die von der Wärme bewirkte ungleiche Ausdehnung der Theile, so wie durch eingeschlossene Luft hervorgebracht werden. In der Regel decrepitiren alle metallischen Mineralien in der Hitze.

Abkochen, Absieden (Decoctio. — Décoction). Das Sieden fester Stoffe, besonders Pflanzenkörper, mit Wasser, um die in diesem löslichen, nicht flüchtigen Bestandtheile auszuziehen. Das Erzeugniss die-

Abkühlen (Refrigeratio. — Réfrigération). Das absichtliche Befreien eines Körpers, einer Flüssigkeit, von seiner überflüssigen Wärme. Es geschieht immer durch Umgebung des Abzukühlenden mit einem kälteren Mittel; die Vorrichtungen dazu sind indess verschieden nach dem jedesmaligen Zweck. Siehe Destillation, Glasfabrication, Kältemischung. Das einfachste Mittel, eine Flüssigkeit abzukühlen, besteht darin, dass man sie in dem Gefäße mit kaltem Wasser umgiebt; ein künstlicheres, auf die Verdunstungskälte gegründetes, bieten die Alcarrazas dar.

Ablöschen (Éteindre). Das Eintauchen, namentlich von glühendem Stahl, in kaltes Wasser oder eine andere zweckmäßige Flüssigkeit, um ihn schnell abzukühlen und dadurch zu härten. Siehe Stahl. Auf Kupfer hat diese Operation, nach Mongez, keinen bleibenden Einfluss, und das aus Kupfer und Zinn bestehende Glockengut wird, nach d'Arcet, durch sie sogar weicher.

Abrauchen s. Abdampfen.

Abrazit s. Zeagonit.

Abschäumen (Despumatio. — Despumation). Eine pharmaceutische und technische Arbeit, darin bestehend, dass man mit einem durchlöcherten Löffel, dem Schaumlöffel, die Unreinigkeiten absondert, welche sich beim Sieden einer Flüssigkeit, z. B. einer Honig- oder Zuckerlösung, auf die Oberfläche begeben, theils für sich, theils nach Zusatz von Eiweiß oder Ochsenblut.

Abschwefeln. Ein unpassender und auch nicht sehr gewöhnlicher Ausdruck für das Verkoaken der Steinkohle im Großen.

Absieden s. Abkochen.

Absinthin s. Wermuthbitter.

Absorption der Gase und Dämpfe (Absorptio. - Absorption).

Viele, ja unter den geeigneten Umständen wohl alle flüssigen und starren Körper, besonders poröse und gepülverte, haben die Eigenschaft, dass sie, ohne ihren Aggregatzustand zu ändern, Gase und Dämpse in sich aufnehmen, mit welchen sie keine wahrhaft chemischen Verbindungen zu bilden im Stande sind. Diesen Vorgang nennt man Absorp-

tion, Verschluckung, Einsaugung.

Für gewöhnlich pflegt man diese Benennungen in einem allgemeineren Sinne zu nehmen, nämlich darunter eine jede Aufnahme von Gas oder Dampf durch starre und flüssige Körper zu verstehen, gleichviel, von welcher Art das dabei entstandene Product ist *). So sagt man, Phosphor absorbire das Sauerstoffgas, Aetzkali das Kohlensäuregas, Kohle das Ammoniakgas, Chlorcalcium den Wasserdampf u. s. w. Bei näherer Beschäftigung mit diesen Erscheinungen ist es aber gut, wie man es auch immer gethan hat, mit dem Namen Absorption nur die Fälle zu umfassen, in denen keine Verbindungen nach festen Verhältnissen erzeugt werden. Der Grund hiezu ist hauptsächlich der, dass bei diesen Absorptionen Umstände in Betracht kommen und ein eigenes Studium erheischen, welche auf die Bildung der eigentlich chemischen Verbindungen keinen oder nur einen untergeordneten und beschränkten Einfluss ausüben.

Alle eben bezeichneten Fälle von Absorption werden nämlich wesentlich durch Temperatur und äußeren Druck bedingt, in dem Maaße, dass man durch zweckmäßige Abänderung eines dieser Umstände oder beider die Menge des Absorbirten innerhalb gewisser Gränzen in jedes beliebige Verhältniss zur Menge des Absorbirenden bringen kann. Dies ist bei den Absorptionen, die auf Bildung wahrhaft chemischer Verbindungen beruhen, nicht so der Fall. Druck und Temperatur sind zwar auch auf diese Verbindungen nicht ohne Einfluss, insofern die Bildung oder das Bestehen derselben in einigen Fällen an einen gewisseu Druck, und in sehr zahlreichen an eine gewisse Temperatur geknüpft ist; allein die Bestimmtheit der Bestandtheilsverhältnisse, welche eben das charakteristische Kennzeichen der eigentlich chemischen Verbindungen ist, wird dadurch nicht aufgehoben. So beginnt die Absorption des Sauerstoffgases durch Phosphor unter gewöhnlichem Luftdruck bei etwa 24 bis 28° C., und unter fünffach geringerem Druck (oder wenn es, wie in der gemeinen Luft, durch Stickgas bis zum fünsfachen Volum verdünnt ist) schon bei 7º C.; aber in beiden Fällen ist die absorbirte Gasmenge gleich, wie das Product, die phosphorige Säure, sobald nur nicht das ruhige Leuchten des Phosphors durch Erhöhung der Temperatur über die angezeigten Minima in flammende Verbrennung übergegangen ist, in welchem Fall aber doch nur eine andere feste Verbindung, die Phosphorsäure, entstanden sein wird. Wie der Phosphor den Einfluss des Drucks und der Temperatur auf die Bildung einer chemischen Verbindung erläutert, so giebt das Bicarbonat von Kali ein Beispiel von dem Einfluss beider Umstände auf das Bestehen einer solchen. Setzt man dieses Salz, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst, unter der

^{*)} Auch die Eigenschaft der festen porösen Körper, tropfbare Flüssigkeiten in sich aufzunehmen, ohne selbst dabei den Zustand der Festigkeit zu verlieren, d. h. zu zerfallen oder sich zu lösen, belegt man mit dem Namen Absorption. So sagt man, der Thon, die Kohle absorbire Wasser u. s. w. Diese Erscheinungen sollen in dem Artikel: Capillarität näher betrachtet werden.

Glocke der Luftpumpe einem geringen Druck aus, oder bringt man seine Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden, so wird es sogleich unter Aufbrausen zersetzt; allein die Entweichung der Kohlensäure richtet sich nicht genau nach der Größe des Drucks oder der Temperatur, sondern geht in beiden Fällen, wie H. Rose beobachtet, bis zu einem bestimmten Punct, bis zu dem, welcher dem Sesquicarbonat entspricht. Solche Beschränkungen finden nun bei den Absorptionen, von welchen in diesem Artikel die Rede sein soll, nicht statt; sie liefern Verbindungen von wie es scheint ganz unbestimmten Verhältnissen, ähnlich den Lösungen der Salze in Wasser, nur dass diese alleinig von der Tempe-

ratur und nicht vom Druck modificirt werden. Diesen Grundsätzen gemäß übergehen wir hier also die Absorption der sauren Gase durch Alkalien, die des Ammoniakgases durch Säuren, die des Sauerstoffgases durch Phosphor, die des Chlorgases durch Metalle u. s. w., weil in allen diesen Fällen ächt chemische Verbindungen entstehen. Auch die Absorption des Wasserdampfs durch wasserfreie und selbst concentrirte Schwefelsäure oder entwässerte leichtlösliche Salze gehört dahin; geschieht sie aber durch eine verdünntere Schwefelsäure oder durch Salzlösungen, so zählen wir sie den eigentlichen Absorptionen bei. Wenn nämlich trockne Salze Wasserdampf verschlucken, kann man sagen, es geschehe, weil sie dadurch ihr Krystallwasser aufnehmen; wenn sie aber, in mehr Wasser gelöst, als zu ihrer Lösung nöthig ist, noch fortfahren, wiewohl in schwächerem Grade, dies Vermögen zn äussern, so lässt sich nicht füglich annehmen, dass es in Folge der Tendenz zur Bildung einer chemischen Verbindung geschehen sei. Dasselbe gilt von der Schwefelsäure auf einer gewissen Stufe von Verdünnung, wo sie so leicht Wasser anzieht und abgiebt, dass sie durch die Zu- und Abnahme ihres Gewichts in freier Luft förmlich als Hygrometer benutzt werden kann. Von den Absorptionen des Alcohol- und Aetherdampss in gewöhnlicher Temperatur durch das sogenannte englische Vitriolöl würde nur die letztere hier zu betrachten sein, da der Aetherdampf, wie Magnus gefunden, durch Wasser vollständig wieder ausgetrieben wird, der Alcoholdampf aber mit jenem Vitriolöl eine chemische Verbindung, die Weinschwefelsäure, liefert; die Absorption des Aetherdampss durch wasserfreie Schwefelsäure gehört aber wiederum nicht hieher, da durch dieselbe die Aetherschwefelsäure entsteht. Dagegen werden alle Absorptionen durch starre Körper Gegenstand unserer Betrachtungen ausmachen, sobald diese Körper, wie z. B. Kohle und Meerschaum, dabei keine Veränderung in ihren Haupteigenschaften erleiden.

Die Klassisicirung der Absorptionen würde mit gar keiner Schwierigkeit verknüpft sein, wenn sich immer streng setsetzen ließe, was eine chemische Verbindung sei oder nicht. Viele derselben sind aber von ungemein lockerer Art, können z. B. nur in Auslösungen Bestand haben, werden schon durch geringfügige Temperaturunterschiede zersetzt, und ermangeln so sehr aller charakteristischen Eigenschaften, dass es oft schwer hält, sie von bloßen Gemengen oder Lösungen zu unterscheiden. Umgekehrt nehmen die sogenannten Lösungen nicht selten den Charakter der schwächeren Verbindungen in dem Grade an, dass es zweiselhaft bleiben muss, für was man sie eigentlich zu halten habe. Dieser Fall tritt z. B. ein bei der Absorption des Ammoniak- und des Chlorwasserstossigases vom Wasser. Es ist möglich, ja selbst wahrscheinlich, dass das Wasser chemische Verbindungen nach sesten Atomenverhältnissen

mit diesen Gasen eingehe, aber es fehlt an Mitteln, diese unter den vielen übrigen Lösungen zu erkennen. Dagegen giebt es Umstände, welche dafür zu sprechen scheinen, dass hier bloße Lösungen entstehen; es zeigen sich z. B. beim Fortgange der Anschwängerung des Wassers mit diesen Gasen keine Sprünge in der Absorption oder in der Spannkraft des Dampfs der entstandenen Mischung, wie man sie doch vermuthen könnte, wenn chemische Verbindungen gebildet würden. Man kann auch nicht die Wärmeentwicklung, welche bei diesen Absorptionen stattfindet, als unzweideutige Anzeige der Bildung chemischer Verbindungen ansehen, denn Wärme wird auch in Fällen entwickelt, wo sicher keine Verbindungen der Art entstehen, wie z. B. bei der Absorption des Ammoniakgases durch Kohle. Nur der Grad der Wärmeentwicklung könnte allenfalls ein sicheres Kriterium abgeben, allein auch dabei würde für jetzt noch Manches dem individuellen Urtheil überlassen bleiben, zumal es an genauen Messungen der bei Absorptionen entwickelten Wärme

noch gänzlich fehlt.

Wenn es sich blos darum handelte, zu bestimmen, welche Erscheinungen in das Kapitel von der Absorption gehören, würde die Frage, was eine chemische Verbindung, eine Lösung oder eine mechanische Vereinigung sei, keine große Bedeutung haben; allein diese Frage hängt innig mit der zusammen, von welchen Krästen die Absorption der Gase und Dämpfe bedingt werde. Wir wollen uns indess hier jeder theoretischen Erörterung enthalten, und vorerst die Erscheinungen selbst kennen lehren. Wir werden auch nicht weiter ängstlich nachzuforschen suchen, von welcher Art eine Absorption sei, sondern alle diejenigen in Betracht ziehen, welche vorwaltend vom Druck und von der Temperatur abhängig sind. Die Untersuchung, wie das Bestandtheilsverhältniss bei den durch diese Absorptionen gebildeten Verbindungen nicht bloß von der Natur des Gases und des absorbirenden Körpers, sondern auch vom Druck und von der Temperatur abgeändert wird, macht den Hauptgegenstand des Studiums dieser Erscheinungen aus, und bildet einen eigenen Zweig der Chemie, der nicht minder von Interesse ist, als das Studium der Verbindungen von festen Verhältnissen, gewiss auch eine viel größere Ausdehnung besitzt, als man nach den bisherigen, nur in gewöhnlicher oder wenig erhöheter Temperatur angestellten Versuchen zu glauben geneigt sein könnte.

Wir beginnen mit den Absorptionen durch starre Körper, als den einfachsten Fällen, und werden darauf die verwickelteren Absorptions-

erscheinungen der Flüssigkeiten folgen lassen.

I. Absorption der Gase und Dämpfe durch starre Körper.

Wie bereits gesagt, äußern alle starren Körper, sobald sie nur den dazu erforderlichen Grad von Porosität oder Zertheilung besitzen, die Fähigkeit, Gasarten zu verschlucken. Näher untersucht in dieser Beziehung sind indess nur wenige, und unter diesen vorzüglich die Kohle; sie zeigt das Absorptionsvermögen in einem hohen Grade und wurde auch lange Zeit hindurch als alleinig im Besitze desselben angesehen. Scheele und Fontana haben, wohl unabhängig von einander, gegen das Jahr 1777 das Absorptionsvermögen der Kohle entdeckt. Seit der Zeit ist dasselbe von Priestley, Saluzzo, Morveau, Morozzo, Delametherie, Rouppe und van Noorden, Parrot und Grindel,

van Mons, Brugnatelli und Vogel zum Gegenstand vieler mehr oder weniger genauen Versuche gemacht. Die sorgfältigste Untersuchung jedoch, bei der auf die meisten der hier in Betracht kommenden Umstände Rücksicht genommen ist, verdanken wir Theodor de Saussure in Genf. Sie erstreckt sich nicht allein auf die Kohle, sondern auch auf andere starre Körper und auf Flüssigkeiten; hier sollen jedoch zunächst nur die Ergebnisse in Betreff der Kohle auseinandergesetzt werden.

Absorption durch Kohle.

Die Größe der Absorption, d. h. die Schnelligkeit wie der Betrag derselben, hängt ab: 1) Von der Trockenheit und Luftleerheit der Kohle; 2) von dem Grade ihrer Dichtigkeit oder Porosität; 3) vom äußern Druck auf das zu absorbirende Gas; 4) von der Temperatur; 5) von der Natur des zu absorbirenden Gases, und 6) von dessen Reinheit oder dessen Mengung mit andern Gasen und Dämpfen. Alle diese Bedingungen

gelten auch für die übrigen starren Körper.

1) Trockenheit und Luftleerheit der Kohle. Das Absorptionsvermögen der Kohle für ein Gas, abgesehen davon, dass dieses rein und trocken sei, lässt sich nur dann mit Sicherheit bestimmen, wenn sie völlig frei ist von bereits eingesaugten Gasen und Dämpfen oder Flüssigkeiten. Ist dies nicht der Fall, so wird das Resultat unrein, und davon abhängig, wie viel bereits verschluckt worden und wie stark die Einsaugbarkeit des zu absorbirenden Gases gegen die des bereits absorbirten ist. Besonders von Einfluss ist hier der Wasserdampf. Wenn Kohle an freier Luft liegt, so nimmt sie beträchtlich an Gewicht zu, nach langer Zeit sogar 10 - 20 Procent, und diese Gewichtszunahme besteht nur zum kleinsten Theil aus Luft, meistens aus absorbirtem Wasserdampf. Bringt man eine solche Kohle in ein Gas, so absorbirt sie bei weitem nicht so viel davon, als sie im trocknen und luftleeren Zustande aufgenommen haben würde. Eben so verhält es sich mit dem Wasser, wenn dieses eingesogen worden ist. Buchsbaumkohle, die im trocknen und luftleeren Zustande das 35fache ihres Volums an Kohlensäuregas aufnahm, absorbirte nach Befeuchtung mit Wasser nur das 15fache Volum von diesem Gase, und während jene starke Absorption innerhalb 24 Stunden zu Stande kam, brauchte sie zu dieser geringen 14 Tage. Diese Erscheinung hängt mit der zusammen, dass das Wasser den größten Theil eines jeden von der Kohle absorbirten Gases austreibt. 1 Vol. trockner Kohle, die 33 Vol. Kohlensäuregas verschluckt hatte, verlor, bei der Durchnässung, 17 Vol. von diesem Gase, also nahe so viel, als in dem eben angeführten Versuch die nasse Kohle weniger als die trockne aufgenommen hatte. Die Kohlensäure wird sogar mit solcher Gewalt aus der Kohle getrieben, dass Saussure meint, man könne durch Schütteln von Wasser mit der mit diesem Gase gesättigten Kohle Sauerwasser bereiten. Aehnlich dem Wasser und Wasserdampf verhalten sich übrigens gemeine Lust und andere Gasarten, wie weiterhin ausführlicher gezeigt werden soll.

Ein wesentliches Erforderniss bei der Anstellung von Absorptionsversuchen ist daher, dass die Kohle völlig trocken und luftleer in das zu verschluckende Gas gebracht werde. Dies bewirkt Saussure dadurch, dass er die Kohle, nachdem sie hinlänglich geglüht worden, schnell und noch heifs, wie es bereits Fontana gethan, unter Quecksilber taucht, und, wenn sie daselbst erkaltet ist, eben so rasch in das zu absorbirende

Gas bringt, das sich zu dem Ende in einer Röhre über Quecksilber abgesperrt befindet. Bei diesem Ablöschen nimmt die Kohle, besonders wenn man die Dichte des Buchsbaumholzes anwendet, so wenig Quecksilber auf, dass sie noch auf dem Wasser schwimmen kann. Morozzo, Rouppe, van Noorden und Andere ließen die Kohle in besonders dazu eingerichteten verschlossenen Gefäsen erkalten, ohne sie in Quecksilber zu tauchen. Diese Methode hat indess den Nachtheil, dass die Kohle, ehe sie zum Experiment angewandt wird, einen Theil der Lust des Gefäses absorbirt.

Aus dem Obigen erhellt auch von selbst, dass die Gase nicht durch Wasser, sondern durch Quecksilber abgesperrt, und vorher wohl durch Chlorcalcium getrocknet seyn müssen. Ihre chemische Reinheit ist

gleichfalls ein wesentliches Bedürfniss.

2) Dichtigkeit und Porosität der Kohle. Je dichter eine Kohle ist, je kleiner also ihre Poren sind, desto stärker erweist sich das Absorptionsvermögen, wenigstens bis zu einer gewissen Gränze. So absorbirt ein Volum

 Korkkohle
 ...
 von
 0,1
 specif. Gew. fast keine Luft

 Taunenkohle
 ...
 0,4
 4,5
 Vol.

 Buchsbaumkohle
 ...
 0,6
 7,5

 Steinkohle vom
 Ruffiberg
 1,326
 10,5

Noch dichtere Kohlenarten, wie z.B. Graphit, dessen specifisches Gewicht 2,17 beträgt, oder die Kohle, welche in glühenden Porzellanröhren bei Hindurchtreibung ätherischer Oele abgesetzt wird, absorbiren gar kein Gas, wahrscheinlich wegen der Kleinheit oder Abgeschlossenheit

der Poren.

Aus umgekehrtem Grunde, nämlich weil die Zwischenräume vergrößert werden, schwächt das Pulvern die Absorptionsfähigkeit der Kohle. Wenigstens wird dadurch die Menge des Absorbirten verringert, ob auch die Schnelligkeit der Absorption, sagt Saussure nicht. Dieselbe Buchsbaumkohle, von der ein 4,92 Cubikcentimeter großes Stück das 7,25fache ihres Volums an atmosphärischer Luft absorbirt hatte, vermochte als unfühlbares Pulver, wo eine gleiche Gewichtsmenge einen Raum von 7,3 Cubikcentimeter einnahm, nur das Dreifache ihres Volums im gepülverten oder das 4,5fache ihres Volums im festen Zustande von dieser Luft zu absorbiren.

Es liegt in dieser Erscheinung eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit zwischen dem Absorptionsvermögen der Kohle, insoweit die Größe ihrer Poren oder Zellchen darauf von Einfluss ist, und dem Aufsteigen der Flüssigkeiten in Haarröhrchen, deren Wirkung bekanntlich auch in umgekehrtem Verhältniss ihrer inneren Durchmesser steht. Indess sind bei der Kohle die Resultate nie ganz übereinstimmend; selten findet man zwei Kohlenstücke, die, selbst bei gleichem specifischen Gewichte, so gleich von Gefüge wären, dass sie nicht Unterschiede in ihrem Absorptionsvermögen darböten. Kohle von Buchsbaumholz eignet sich übrigens

am besten zu Absorptionsversuchen,

3) Aeusserer Druck auf das Gas. Er ist von sehr bedeutendem Einsluss auf die Absorption. Je größer der Druck ist, unter dem das zu absorbirende Gas steht, desto mehr wird, dem Gewichte nach, von ihm absorbirt; je geringer, desto weniger. Daher verliert auch die Kohle, welche unter einem gewissen barometrischen Druck mit einem Gase gesättigt worden ist, einen Theil dieses Gases, wenn man den Druck verringert. Ein Volum Buchshaumkohle, die bei dem Barometerstande von 734,3 Millimeter und bei 18°,5 C. 34,5 Vol. Kohlensäure absorbirt hatte, wurde in die Torricellische Leere eines Barometers von 2 Centimetern innerem Durchmesser gebracht; sie entliefs dabei, unter Herabdrücken der Quecksilbersäule, einen Theil ihrer Kohlensäure, die sich dadurch nun unter dem Druck von 260,6 Millimeter Quecksilber befand. Unter diesem Druck würden die 34,5 Vol, wenn sie ganz aus der Kohle entwichen wären, einen Raum von 97,21 Vol. eingenommen haben. Aus dem bekannten körperlichen Inhalte der Röhre fanden sich, nach Abzug des von der Kohle selbst eingenommenen Raumes, indess nur 28,16 Vol. entwickelter Kohlensäure. Mithin waren 69,05 Vol. Kohlensäure in der Kohle zurückgeblieben. Daraus folgt ferner, dass die Kohle von dem verdünnten Gase ein größeres Volum aufnimmt als von dem verdichteten; dem Gewichte oder der Masse nach nimmt sie aber von dem verdichteten mehr als von dem verdünnten auf.

Vermöge dieses Einflusses des äußern Drucks kann man auch die Kohle ziemlich vollständig, jedoch nicht gänzlich von einem absorbirten Gase befreien, wenn man sie unter die Glocke der Luftpumpe bringt, und so lange auspumpt, als noch Gas entwickelt wird. Eine im Freien mit Luft, also auch mit Wasserdampf gesättigte Buchsbaumkohle, die längere Zeit unter der bis zu einem innern Druck von 4 Millimetern entleerten Glocke der Luftpumpe aufbewahrt worden war, absorbirte hernach, in Kohlensäure gebracht, das 31,5fache ihres Volums von diesem Gase. Geglüht und in Quecksilber abgelöscht würde sie das 35fache Vol. absorbirt haben; sie war also durch das Auspumpen nicht ganz von Luft und Dampf befreit worden. Etwas wirksamer ist die Verminderung des äußern Drucks auf die Entfernung des Absorbirten, wenn dieses nur aus einem trockenen Gase bestand; doch bleibt immer ein Theil desselben in der Kohle.

4) Temperatur. Je höher sie ist, desto mehr wirkt sie der Absorption entgegen. Dies erhellt einfach daraus, dass sich das absorbirte Gas durch Erwärmung größtentheils, durch Glühhitze sogar gänzlich aus der Kohle treiben lässt. Glühen der Kohle ist auch daher das wirksamste Mittel, sie von aller Luft und Feuchtigkeit zu befreien. Temperaturverminderung, welche, wie Druckvermehrung, der Elasticität der Gase entgegenwirkt, verstärkt dagegen die Absorptionsfähigkeit derselben.

5) Natur der Gase. In dieser Beziehung fand Saussure Folgendes: Bei einer Temperatur von 11 bis 13° C, und unter einem Druck von 724 Millimeter Quecksilber absorbirte, im Mittel aus mehren Versuchen, ein Volum Buchsbaumkohle

Cisticity City Court 25 de la constantina	
Ammoniakgas 90 Vol.	Oelbildendes Gas 35 Vol.*)
Chlorwasserstoffgas 85 -	
Schwefeligsaures Gas 65 -	Sauerstoffgas 9,25 -
Schwefelwasserstoffgas 55 -	
Stickstoffoxydulgas 40 -	Wasserstoffgas 1,75 -
Kohlensänregas 35 -	All the street with the beautiful to the

^{*)} Das Resultat in Betreff dieses Gases ist wegen der Schwierigkeit, dasselbe frei von Alkohol- und Aetherdämpfen darzustellen, nicht als zuverlüssig zu

Vom Salpetergas absorbirte die genannte Kohle das 38fache ihres Volums, zersetzte es aber dabei zum Theil, wie weiterhin näher erörtert werden soll. Alle diese Zahlen sind übrigens nur als genäherte Werthe zu betrachten, denn selten zeigen zwei Stücke einer und derselben Kohle gleiche Absorptionen. Noch viel größer werden also die Abweichungen bei Kohlen von verschiedenen Holzarten sein.

Vergleicht man diese Tafel mit der über die Liquefaction der Gase (siehe Gase), so ergiebt sich, dass im Allgemeinen diejenigen Gase in größter Menge absorbirt werden, welche sich durch Druck und Kälte am leichtesten in den flüssigen Zustand versetzen lassen. Offenbar aus demselben Grunde werden auch Dämpfe, deren ganzer Unterschied von den eigentlichen Gasen in der leichteren Liquefaction besteht, in so großer Menge von Kohle und andern porösen Körpern aufgenommen.

Ueber die Menge, in welcher die Dämpfe verschiedener Substanzen von der Kohle absorbirt werden, sind keine so genauen Zahlenwerthe vorhanden. Es ist indess eine den Köhlern längst bekannte Thatsache, dass Kohlen durch längeres Liegen an der Luft 10 bis 20 Procent an Gewicht zunehmen, welche Gewichtszunahmen, wie ein Blick in die obige Tafel ergiebt, bei weitem zum kleinsten Theile aus Lust bestehen, meistens nur absorbirter Wasserdampf sein kann. Allen und Pepys haben hierüber directe Versuche angestellt. Durch achttägiges Liegen an der Luft nahmen zu: Verkohlte Späne von Guajacholz 9,6, von Tannenholz 13, von Buchsbaum 14, von Büchenholz 16,3, von Eichenholz 16,5 und von Mahagoniholz 18 Procent an Gewicht. Als sie hernach diese Kohlen in verschlossenen, über Quecksilber abgesperrten Glasglocken bis zum Siedpunkte des Wassers erhitzten, sahen sie Luft entweichen und Wasser in Strömen am Glase herunterfließen. Bei schneller Erhitzung werden indess Luft und Wasserdampf nicht unverändert aus der Kohle abgeschieden, sondern umgewandelt in Kohlensäuregas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas. Des Einflusses der Gegenwart von Lust und Wasser in der Kohle auf deren ferneres Absorptionsvermögen ist bereits gedacht. Unter den übrigen Dämpfen erwähnt Saussure des vom Aether als eines sehr von der Kohle einsaugbaren, und von den riechenden ist bekannt, dass sie durch Kohle geruchlos gemacht werden können. Das durch Schwefelsäure und Zink entwickelte stinkende Wasserstoffgas, das bei der trocknen Destillation des Holzes entstehende brenubare Gas, die durch faulendes Fleisch stinkend gewordene Lust verlieren, mit ausgeglühter Kohle geschüttelt, den üblen Geruch. Eben so wurden Flaschen, die Döbereiner mit Rauch von Taback, Asa foetida und Berliner Räucherpulver gefüllt hatte, durch hineingeschüttete Kohlen innerhalb 1 bis 3 Stunden geruchlos, Angefeuchtete Kohle wirkte hier kräftiger, als trockne. Diese Versuche bilden den

betrachten. Wie groß der Einfluss der Reinheit dieses Gases auf die Absorption desselben ist, zeigt eine neuere Erfahrung von Liebig. Faraday giebt an, dass, wenn man Ein Volum concentrirter Schwefelsäure mit mehren Hunderten Volumen von gewöhnlichem ölbildenden Gase zusammenbringe, 30 bis 86 Volume davon absorbirt werden. Liebig dagegen fand, dass, wenn man dies Gas zuvor durch concentrirte Schwefelsäure streichen lässt, die Absorption desselben durch Ein Volum Schwefelsäure nicht mehr als 1,4 Volum beträgt, dabei auch keine Weinschwefelsäure entsteht, die also nur durch den dem Gase gewöhnlich beigemengten Alkoholdampf gebildet wird.

Uebergang zu denen, welche die Einwirkung der Kohle auf flüssige Substanzen betreffen, und unter dem Artikel Kohle abgehandelt werden sollen.

6) Reinheit der Gase. Bei den vorhin beschriebenen Resultaten wurden die Gase als rein vorausgesetzt. Sind sie unrein, d. h mit anderen Gasen und Dämpfen gemengt, so tritt eine Art von Wahlverwandtschaft der gleichzeitig vorhandenen gasförmigen Substanzen zu der Kohle ins Spiel. Man kann diese Erscheinungen auf zweierlei Weise studiren, entweder indem man luftleere Kohle in ein Gemeng von zwei Gasen bringt, oder indem man sie erst mit dem einen Gase sättigt und dann in das andere versetzt. So verfuhr Saussure mit dem Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Kohlensäuregas, und kam dadurch

zu folgenden allgemeinen Resultaten:

a. Wird Kohle, die mit einem dieser Gase geschwängert ist, in ein anderes von ihnen gebracht, so entlässt sie einen Theil des ersteren, und nimmt dafür einen Theil des letzteren auf. Ist das erstere verdichtungsfähiger als das letztere, so vergrößert sich bei diesem Austausche das Gasvolum um die Kohle, und es entsteht Kälte. Dies findet statt, wenn eine mit Kohlensäure gesättigte Kohle in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gebracht wird; die kleine Menge des Wasserstoffgases, die aufgenommen wird, treibt hier eine weit größere Menge Kohlensäuregas aus. Ist dagegen das neu zu absorbirende Gas verdichtungsfähiger, als das bereits verschluckte, so vermindert sich das Gasvolum um die Kohle in der Glocke und es entsteht Wärme. Dies ist der Fall, wenn eine mit Wasserstoffgas gesättigte Kohle in Kohlensäuregas gebracht wird. Mit Sauerstoff, statt der Kohlensäure genommen, sind die Erscheinungen in beiden Fällen ähnlich, und noch auffallender werden sie, wenn man die Kohlensäure durch Ammoniakgas ersetzt. Das Resultat lässt sich für je zwei Gase aus der vorhin mitgetheilten Tafel im Voraus bestimmen.

Eine natürliche Folge dieses Austausches ist, dass, wenn luftleere Kohle in ein Gemeng von zwei Gasen gebracht wird, sie von dem absorptionsfähigern mehr als von dem andern aufnimmt. So saugt Kohle von der atmosphärischen Luft immer mehr Sauerstoff als Stickgas ein,

so dass unter Umständen das letztere fast rein zurückbleibt.

b. Wie viel von einem absorbirten Gase durch ein anderes ausgetrieben werde, hängt von dem Verhältniss ab, in welchem das ausgeschiedene und das nicht absorbirte Gas in dem Rückstande zu stehen kommen. Je größer der Ueberschuss des austreibenden Gases ist, desto vollständiger wird das früher absorbirte Gas ausgeschieden. In verschlossenen Gefäßen wird daher die Austreibung niemals vollständig, es sey denn, man entfernte immer das ausgeschiedene Gas, und ersetzte es fortwährend durch das austreibende.

c. Zwei Gase, gemeinschaftlich der Kohle dargeboten, werden oft ingrößerer Menge absorbirt, als einzeln für sich. So begünstigt die Gegenwart des Sauerstoffgases in der Kohle die Absorption von Wasserstoffgas; die Gegenwart von Kohlensäure oder Stickgas in der Kohle die Verdichtung von Sauerstoffgas; die Gegenwart von Wasserstoffgas die Verdichtung von Stickgas; dagegen erhöht die Anwesenheit von Stickgas in der Kohle die Absorption des Kohlensäuregases nicht. Indess findet hier, wenn auch ein in der Kohle bereits vorhandenes Gas die Ab-

sorption eines zweiten vergrößert, doch immer eine theilweise Austreibung des ersten Gases durch das zweite statt. 1 Vol. Buchsbaumkohle z. B., das 1,75 Vol. Wasserstoffgas absorbirt hatte, verschluckte, als es in 20,45 Vol. Sauerstoffgas gebracht wurde, von diesem 7,5 Vol., während es 1 Vol. Wasserstoffgas entließ, also 0,75 Vol. behielt. Nach der früheren Tafel nimmt aber dieselbe Kohle einzeln 9,2 Vol. Sauerstoffgas oder 1,75 Vol. Wasserstoffgas auf, und darnach sollten die 7,5 Vol. absorbirten Sauerstoffgases 1,42 Vol. Wasserstoffgas ausgetrieben haben. Es wurde aber nur 1 Vol. Wasserstoffgas entbunden; folglich hatte hier die Gegenwart des Sauerstoffgases die Absorption des Wasserstoffgases

vermehrt und umgekehrt *).

d. Ungeachtet dieser verstärkten Absorption kommt hier doch keine chemische Verbindung zwischen den beiden gemeinschaftlich der Kohle dargebotenen Gasen zu Stande. Saussure wenigstens vermochte nicht, Stickgas und Wasserstoffgas zu Ammoniak, oder Stickgas und Sauerstoffgas zu Salpetersäure zu vereinigen. Auch konnte er nicht bestätigt finden, was Rouppe und van Noorden behauptet haben, dass Wasser gebildet werde, wenn man Kohle, die Wasserstoffgas absorbirt hat, in Sauerstoffgas bringt, oder umgekehrt eine mit Sauerstoffgas geschwängerte in Wasserstoffgas. Er stützt sich biebei auf folgenden Versuch: Ein Vol. Buchsbaumkohle, das 9,2 Vol. Sauerstoffgas absorbirt hatte, wurde in 15,6 Vol. Wasserstoffgas gebracht; es absorbirte von diesem 1,34 Vol., und entliels 4,55 Vol. Sauerstoffgas. Diese Kohle, welche also 1,34 Vol. Wasserstoffgas und 4,75 Vol. Sauerstoffgas entbielt, wurde nun in einen Recipienten voll Quecksilber zu etwas Wasser gebracht; es entwichen dadurch aus ihr 0,74 Vol. Wasserstoffgas und 0,23 Vol. Sauerstoffgas, blieben also noch darin 4,52 Vol. Sauerstoffgas und 0,6 Vol. Wasserstoffgas. Eine blos mit Wasserstoffgas (mit 1,75 Vol.) gesättigte Kohle gab dasselbe bei Benetzung mit Wasser, wie ein Gegenversuch zeigte, bis auf 0,65 Vol. aus, also nahe dieselbe Menge. Hiedurch ist man zu dem Schluss berechtigt, dass Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich in der Kohle nicht zu Wasser vereinigt haben können, zumal die beiden Gase bei weitem nicht in dem dazu erforderlichen Verhältniss in der Kohle zugegen waren. Sollte sich wirklich unter diesen Umständen, in gewöhnlicher Temperatur und im Laufe weniger Tage, Wasser in der Kohle gebildet haben, so war mindestens die Menge desselben kleiner, als sie nach dem dazu vorhandenen Material hätte seyn können.

Bestätigt wird dieses Resultat durch die Erfahrung von Dulong und Thenard, dass ein Gemeng von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, welches bekanntlich durch Platinschwamm so leicht in gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung zu Wasser vereinigt wird, durch die Kohle

erst bei 350° C. zu dieser Vereinigung veranlasst wird.

Dagegen übt, nach Thénard, die Kohle auf ein Gemeng von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine ähnliche Wirkung, wie der Platinschwamm auf das sogenannte Knallgas aus; sie zersetzt nämlich dabei in gewöhnlicher Temperatur das Schwe-

^{*)} Dieser Satz verdiente eine experimentelle Prüfung; Saussure's Rechnung wenigstens ist nicht richtig, da dabei der Druck nicht berücksichtigt ist, den die Gase, einzeln betrachtet, in dem Rückstand erlitten. Eine Correction hiefür ist nicht wohl anzubringen, da das Gesetz, nach welchem der Druck die von der Kohle absorbirt werdende Gasmenge abändert, noch unbekannt ist.

felwasserstoffgas unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Schwefel. Sättigt man die Kohle zuvor mit Schwefelwasserstoffgas, und bringt sie dann in trocknes, über Quecksilber abgesperrtes Sauerstoffgas, so tritt nach einigen Minuten eine Detonation ein, wobei Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden wird. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als nach dem vorhin entwickelten Satze, wenn in der Kohle ein theilweiser Austausch der Gase stattfände, Kälte erregt werden müsste.

Außer den bisher angeführten Umständen kommen bei den Absorptionen durch Kohle noch folgende vier Umstände in Betracht: 1) die Wärmeentwicklung, 2) Schnelligkeit der Absorption, 3) Etwaige Veränderungen der Gase bei der Absorption, 4) Veränderungen, welche vielleicht die Kohle dabei er-

fahren könnte.

1) Wärmeentwicklung. Sie findet bei allen Absorptionen durch luftleere Kohle statt, und ist eine nothwendige Folge der Verdichtung, welche die Gase dabei erleiden. Je mehr also von einem Gase absorbirt wird, desto stärker ist die Wärmeentbindung. So erhitzt sich die Kohle in Ammoniakgas mehr als in Kohlensäuregas, in diesem mehr als in Sauerstoffgas, und im Wasserstoffgas ist sie fast unmerklich. Saussure hat die Temperaturerhöhung durch ein sehr kleines, mit der Kugel in die Kohle eingelassenes Thermometer nachgewiesen; es stieg z. B. beim Ammoniakgas immer um mehre Grade. In dem von Thénard beobachteten Falle ist die Wärmeentwicklung so fühlbar, dass es zu ihrem Nachweis nicht einmal des Thermometers bedarf. An eine wirkliche Messung der Wärme ist übrigens hier nicht zu denken, da die Masse der Kohle, der Körper des Thermometers und die Wände des Gefässes zu viel fortnehmen. Wegen dieser erkältenden Gegenstände hängt das Steigen des Thermometers nicht allein von der Größe der Wärmeentwicklung, d. h. von der Menge und der specifischen Wärme des absorbirten Gases ab, sondern wesentlich auch von der Schnelligkeit der Absorption, d. h. von der Schnelligkeit der Wärmeentwicklung.

Hat die Kohle bereits ein Gas absorbirt, und man bringt sie in ein anderes, von dem das erstere theilweise ausgetrieben wird, so entsteht, wie bereits unter 6) a. erwähnt, Wärme oder Kälte, je nachdem das ausgetriebene Gas ein kleineres oder größeres Volum besitzt, als das austreibende.

Zur Pulverfabrikation wird die Kohle durch Bronzekugeln, mit denen man sie in großen Trommeln mehre Stunden lang ununterbrochen herumrollt, zu einem so unfühlbaren Pulver zermalmt, dass sie das Ansehen einer öligen Flüssigkeit bekommt, und einen drei Mal geringern Raum als in Stücken von 15 bis 16 Centimetern Länge einnimmt. Diese sehr fein geriebene Kohle absorbirt die atmosphärische Luft mit solcher Begierde, dass sie sich beträchtlich erhitzt und nicht selten entzündet. Der schrecklichen Unfälle wegen, die daraus in Pulverfabriken entspringen können, hat der Oberst Aubert die Bedingungen zu diesen Entzündungen näher untersucht. Es sind nach ihm wesentlich drei Umstände hiebei von Einfluss, nämlich die Verkohlungsart der Kohle, die Dauer zwischen der Verkohlung und der Zerreibung der Kohle, und drittens die Masse der Kohle *).

^{*)} Der Engländer Davies sucht diese Entzündungen von einem Kaliumgehalt der Kohle abzuleiten; diese Vermuthung verdiente geprüft zu werden.

21

Was die Verkohlungsart betrifft, so ergab sich, dass die in verschlossenen Gefäßen bereitete stark abdestillirte schwarze Faulbaumkohle entzündlicher sey, als die in offenen Kesseln von Gusseisen bereitete braune Kohle desselben Holzes. Unter gleichen Umständen, d. h. bei gleicher Temperatur (11° C.), gleichem Hygrometerstand (96° des Haarhygrometers) und gleicher Masse (42 Kilogramm), in gleich großen, bedeckten und im Deckel mit einem Thermometer versehenen Fässern entzündete sich die schwarze Kohle nach 21½ Stunden, die braune aber erhitzte sich nur bis zu 47° C. 4½ Stunden früher zeigte das Thermometer in der ersten Kohle 75°, in der zweiten auch schon 47° C. Bei einem ähnlichen Versuch, darin abgeändert, dass die Fässer unbedeckt blieben, trat indess, 26 Stunden nach der Zerreibung, bei beiden Kohlensorten die Entzündung fast gleichzeitig ein. Kurz zuvor besaßen beide die Temperatur 120° C. Beide Mal war die Kohle zwei Stunden nach ihrer Zerreibung in die Fässer gethan.

Ist zwischen der Verkohlung und Zerreibung zu viel Zeit verstrichen, so entzündet sich die Kohle nicht, wahrscheinlich weil sie dann schon zu viel Luft und Wasserdampf aufgenommen hat. 30 Kilogramme der schwarzen Kohlensorte, die 5 bis 6 Tage nach ihrer Verkohlung zerrieben wurden, erwärmten sich nur bis 40° C. (ihre ursprüngliche Temperatur war 33°). Eine gleiche Menge derselben Kohle, die 24 Stunden nach ihrer Verkohlung zerrieben worden, entzündete sich dagegen 12

Stunden nach der Zerreibung.

Kleine Massen von Kohlen entzünden sich nicht, vermuthlich weil sie zu sehr durch ihre Umgebung abgekühlt werden. 42 Kilogr. in Kesseln bereiteter Kohle erhitzten sich nur bis 47° C.; die doppelte Menge derselben Kohle entzündete sich aber nach 22 Stunden. Von der schwarzen Faulbaumkohle reichten schon 30 Kilogr. zur Entzündung hin.

Sauerstoffabsorption ist ohne Zweifel die Ursache dieser Erhitzung und Entzündung der Kohle. Dies geht daraus hervor, dass von zwei gleichen Mengen (45 Kilogr.) derselben Kohle, von denen die eine in einem offenen, die andere aber in einem verschlossenen Fasse stand, erstere sich innerhalb 18 Stunden entzündete, letztere aber sich nur um 8°C. erwärmte. Noch mehr erhellt dies aus folgendem Versuch: 25 Gramm Kohle, die nach beendigter Zerreibung aus den Trommeln genommen, und darauf in eine mit Luft gefüllte und Wasser abgesperrte Glasglocke gebracht worden, absorbirten 129 Cubikcentimeter Luft, und nahmen 1,5 Grm. an Gewicht zu. Sieben Achtel dieser Gewichtszunahme rühren indess vom absorbirten Wasserdampf her, denn 129 Cubikcentimeter Lust wiegen nur 0,2 Grm. Größere Kohlenmassen nehmen nur unbedeutend an Gewicht zu, weil immer nur ein sehr kleiner Theil von ihnen in Entzündung geräth. Wiewohl die Entzündung unstreitig von Sauerstoffabsorption bewirkt wird, so beginnt sie doch nicht an der Obersläche, sondern 12 bis 15 Centimeter unter derselben, mitten in der Masse, häufig da, wo man zur Hineinsteckung des Thermometers ein Loch in dem Pulver gemacht hat. Der Grund hievon liegt vielleicht darin, dass die Masse an der Oberfläche, so wie an den Wänden des Gefässes zu sehr abgekühlt wird, und in den oberen Schichten zu sehr mit Wasserdampf beladen ist, vielleicht auch in Luftströmungen, die über der erhitzten Masse eintreten.

Die Luft aus den Zerreibungstrommeln, in denen die Kohle sich während des Zermalmens auch schon um 15 bis 20° und darüber erwärmt,

zeigte sich frei von Kohlensäure (vermuthlich war sie von der Kohle absorbirt); auch will Aubert, durch Zerlegung derselben mit einer Phosphorstange, gefunden haben, dass sie eben so viel Sauerstoff als die atmosphärische Luft enthielt. Ob die Feuchügkeit zur Entzündung mitwirkte (vorhin war von einem Hygrometerstande von 96° die Rede), hat Aubert nicht bestimmt entschieden.

Es ist klar, dass das auf angeführte Art im Großen bereitete Kohlenpulver weder luftleer noch trocken seyn kann; ohne Zweifel würde die Entzündung noch viel rascher eintreten, wenn man die Kohle zuvor von Luft und Wasserdampf ganz befreiete. Uebrigens verliert jenes Kohlenpulver sein Entzündungsvermögen, wenn es mit Schwefel oder

Salpeter zerrieben wird.

Auch Kohle, die auf anderm Wege als durch jenes Zerreiben in den Zustand einer großen Zertheilung versetzt worden ist, hat die Fähigkeit, sich an der Luft, mindestens wenn sie ein wenig erwärmt wird, zu entzünden. So z. B. nach Wöhler der kohlige Rückstand eines geglühten Gemenges von Platinsalmiak und Korkspänen, oder der beim Kochen einer Platinlösung mit Weinsäure entstehende kohlige Niederschlag.

Doch davon mehr bei den Pyrophoren.

2) Schnelligkeit der Absorption. Sie ist nach der Natur des Gases verschieden, natürlich auch nach der Trockenheit und Porosität, nach dem Grade der Verkohlung, nach der Größe und den Dimensionsverhältnissen des angewandten Kohlenstücks. Je mehr Oberfläche dieses bei gleichem Volume hat, desto rascher wird es, unter übrigens gleichen Umständen, auf die Gase einwirken. Kohlenpulver, wiewohl es weniger absorbirt als Kohlenstücke, wirkt aus diesem Grunde rascher als letztere. Feuchte Kohle muss schneller oder langsamer wirken als trockne, je nachdem das zu absorbirende Gas mehr oder weniger wassergierig ist. Luftleere Kohle wird natürlich auch rascher absorbiren als solche, die mit einem Gase geschwängert ist. Saussure fand, dass bei allen den in der früheren Tafel angeführten Gasen die Absorption durch luftleere, trockne Kohlenstücke innerhalb 24 bis 36 Stunden beendigt war. Nur das Sauerstoffgas machte hievon eine Ausnahme, indem bei ihm die Absorption mehre Jahre lang fortzugehen schien. Der Grund hievon soll sogleich angegeben werden.

3) Veränderungen der Gase durch die Absorption. Die meisten Gase, einzeln angewandt, erleiden durch die Absorption von der Kohle keine Veränderung: der Theil von ihnen, der durch Wasser ausgeschieden wird, hat, nach Saussure, alle Eigenschaften wie vor der Absorption. Ausnahmen hievon machen nur das Salpetergas

und das Sauerstoffgas.

Ersteres, das Salpetergas, wird zersetzt; denn wenn man die mit ihm gesättigte Kohle in einer gekrümmten, durch Quecksilber abgesperten Glocke mittelst der Weingeistlampe erhitzt, werden, außer einem Theil unzersetzten Salpetergases, Kohlensäure und Stickgas ausgetrieben.

Das Sauerstoffgas dagegen verbindet sich mit einem Antheil der Kohle zu Kohlensäure. Ueber diese Bildung der Kohlensäure in gewöhnlicher Temperatur hat Saussure folgende Erfahrung gemacht: 1 Vol. in Quecksilber abgelöschter Buchsbaumkohle absorbirte an trocknem Sauerstoffgase in 24 Stunden 9,25 Vol., nach 2 Monaten 11 Vol., nach 14 Monaten 13 Vol., und nach 15 Monaten war die Absorption noch nicht vollendet. Das rückständige Sauerstoffgas enthielt indess auch

23

jetzt noch keine Kohlensäure, die also, falls sie gebildet worden, in der Kohle enthalten seyn musste, was möglich war, da die 13 Vol. absorbirten Sauerstoffgases eben so viele Volume Kohlensäure gebildet haben würden, und die Kohle von letzterem Gase 35 Vol. aufnehmen kann. Es wurde nun 1 Vol. nasser luftleerer Kohle, die, wie angeführt, nur 15 Vol. Kohlensäuregas zu verschlucken vermag, in Sauerstoffgas gebracht. Nach 10 Monaten betrug die Absorption 15 Vol., und so lauge war in dem rückständigen Sauerstoffgas keine Kohlensäure zu entdecken. Jetzt aber hörte die Gasverschluckung auf, und es bildete sich freies Kohlensäuregas, dessen Menge 4 Monate später 0,5 Vol. betrug. Kalkwasser, in welches nun die Kohle geworfen wurde, trübte sich reichlich. Es ist nicht gesagt, ob diese Probe auch mit der trocknen Kohle im vorhergehenden Versuch gemacht sey und ob das Licht auf diese Bildung der Kohlensäure Einfluss gehabt habe.

4) Veränderungen der Kohle. Ob die Kohle, wenn man sie, ohne sie zu glühen, völlig wieder von dem absorbirten Gase befreien könnte, irgend eine chemische oder physikalische Veränderung gegen ihre frühere Beschaffenheit zeigen würde, ist sehr zweifelhaft. Brugnatelli beobachtete zwar, dass Kohle, die mit Wasserstoffgas gesättigt oder glühend in Wasser abgelöscht worden ist, nächst dem Zink der positivst elektrische Körper sey, dass andrerseits diejenige, welche in Chlorgas getaucht, mit Salpetersäure behandelt oder in Wasser an das positive Ende der Voltaschen Säule gebracht worden, gegen alle übrigen Körper sich negativ elektrisch verhalte, was auch Volta bestätigt fand; allein diese elektrischen Erscheinungen möchten wohl größtentheils, wenn nicht ausschließlich, auf Rechnung der in der Kohle vorhandenen, von ihr absorbirten Stoffe zu setzen, nicht von Veränderungen der Kohle an sich herzuleiten sein. Jedenfalls verdiente der Gegenstand eine nähere Prüfung.

Das Bisherige enthält die wichtigsten und zuverlässigsten Ersahrungssätze in Betreff der Absorption von Gasen und Dämpsen durch Holzkohle. Was die Thierkohle betrifft, die sich von der Holzkohle wesentlich durch ihren Stickstoffgehalt unterscheidet, so sind mit derselben bis jetzt nur einige wenige Versuche von F. C. Vogelangestellt. Sie erstrecken sich indess nur auf die Absorption von atmospärischer Lust (die noch dazu mit Wasser abgesperrt war), durch Beinkohle (in welcher die Thierkohle stark mit phosphorsaurem Kalk gemengt ist) und Blutkohle, die in einem Flintenlauf geglüht, und darin, nachdem er durch einen Hahn verschlossen worden, erkalten gelassen wurde (also nicht ganz von aller Lust abgeschlossen war). Das Hauptergebniss dieser Versuche ist, dass die Thierkohle vorzugsweise Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Lust anzieht und Stickgas, aus ihrer eigenen Masse entwickelt, ausstöst.

Absorption von Gasen durch andere starre Körper als Kohle.

Die starren Körper, mit denen man bisher, außer der Kohle, Versuche angestellt hat, in der Absicht, die Menge der von ihnen absorbirten Gase und Dämpfe zu bestimmen, sind meistens von sehr zusammengesetzter Natur, und die dabei erhaltenen Resultate haben daher in wissenschaftlicher Hinsicht bei weitem nicht das Interesse, als die mit der Kohle. Indess ersieht man daraus: 1) dass alle porösen starren Körper mehr oder weniger mit Absorptionsvermögen begabt sind, und 2)

dass im Allgemeinen diejenigen Gase am meisten von ihnen verschluckt werden, welche auch bei der Kohle die stärkste Absorption erleiden.

Nachstehende Tafel enthält die in dieser Beziehung von Saussure bei 15° C. und etwa 0,73 Met. Barometerstand gefundenen Resultate:

Ein Volum der genannten Sub- stanzen absorbirte von untenstehenden Gasen folgende Volume:	Mecrachann	Klebschiefer	Holzasbest	Bergkork	Hydrophan	Schwimmquarz	Gyps	Bergmilch	Haselholz	Maulheerholz	Tannenholz	Leinfäden	Wolle	Seide
Ammoniakgas Chlorwasserstoffgas . Schwefligsaures Gas .	15,0	113,0	12,75	2.3	64.0 17.0 7.37	10,0	do	33	100,0	88,0	in the	68,0		78,0
Schwefelwasserstoffgas Stickstoffexydulgas	11,7		40.0	1	2500	1000								
Kohlensäuregas Oelbildendes Gas	5,26	2,0		0.82		0,6	0,43	0,87	0.71	0,46	1,1	0.62		1,1
Kohlenoxydgas	1,17	0.55		0.78	0,0	0,0		20	0.58			0,35		0,3
Sauerstoffgas	1,49	0,7		0,68		0.45				0.34			0,43	
Stickgas	1.6 0.44	0,48		0.68		0,45						0,33		0,125

Die angeführten Substanzen wurden zuvor entweder geglüht (Holzasbest, Bergkork, Schwimmquarz), oder erhitzt, und dann unter der entleerten Glocke der Luftpumpe getrocknet (Meerschaum), oder geglüht, durch Wasser verhärtet und dann an der Luft getrocknet (Gyps), oder bloß getrocknet unter der Luftpumpe (Klebschiefer), an der Luft (Hydrophan, Bergmilch) oder über Chlorcalcium (die Holzarten, die Lein-

fäden, Wolle und Seide).

Der Meerschaum, bloß an der Luft getrocknet, absorbirt das 150fache seines Volums an Ammoniakgas, also zehnmal mehr als der geglühte, braucht aber dazu mehre Tage. Da der Meerschaum 25 Procent Wasser enthält, das er in der Hitze verliert, so ist er übrigens nach dem Glühen nicht mehr derselbe Körper, wie zuvor. Ein geringer Wassergehalt verstärkt, ein großer schwächt das Absorptionsvermögen des Meerschaums für die Kohlensäure. Alle von ihm absorbirten Gase lassen sich schon ohne Hülfe des Feuers durch die Luftpumpe entfernen; sie werden also viel loser gebunden, als bei der Kohle. Verdünnte Gase werden übrigens, dem Volumen nach, eben so in größerer Menge aufgenommen, wie von der Kohle. Wahrscheinlich verhalten sich, was die beiden letzten Eigenschaften betrifft, alle übrigen Körper eben so.

Der Schwimmquarz ist der von Vauvert bei Nismes; er scheint, bis auf eine Färbung von Eisenoxyd, reiner Quarz zu seyn, und hat ein specifisches Gewicht von 1,18. Zuweilen ist er so leicht, dass er auf

dem Wasser schwimmt.

Die Hölzer enthielten, ungeachtet sie über Chlorcalcium getrocknet worden, etwas Wasser, das in Dunst entwich, als sie trocknes Ammoniakgas absorbirten; dieselbe Erscheinung zeigte sich beim Klebschiefer und Zwirn, bei der Seide und Wolle.

Die Leinfäden waren in Bündel zusammengepresst, und hatten dann ein specifisches Gewicht von 0,78. Seide und Wolle wurden in Strähnen angewandt; erstere hatten dann das specifische Gewicht 0,731, letztere das 0,6.

Alle Körper, mit denen Saussure diese Versuche anstellte, ausgenommen die Kohle und Hydrophan, absorbirten bei seinem Verfahren vor der Gasverdichtung beträchtlich viel Quecksilber. Nimmt man hierauf keine Rücksicht, so scheint es, als wenn die Volume der wenig ver-

25

schluckbaren Gase oft kleiner seyen, als der Raum der Poren des absor-

birenden Körpers.

In früheren Zeiten glaubte man gefunden zu haben, dass Dammerde, Thone und selbst reine Erden Sauerstoff aus der Luft aufnähmen und das Stickgas zurückließen. Spätere Versuche haben diese Behauptungen, wenigstens in Betreff der Thone und reinen Erden, als grundlos erwiesen; die Dammerde könnte indess möglicherweise, vermöge der in ihr enthaltenen Ueberreste pflanzlicher und thierischer Abkunft, eine solche Wirkung auf die Luft ausüben; jedenfalls gehört diese Absorption aber nicht hieher.

Dagegen äußern Metalle in dem Grade der Zertheilung, wie man sie durch chemische Operationen erhalten kann, ein Absorptionsvermögen für gewisse Gase, das sich dem der Kohle ganz an die Seite stellt. So hält, nach Magnus, das pulverförmige Eisen, welches durch Reduction seines Oxyds mittelst Wasserstoff in mäßiger Hitze dargestellt werden kann, von diesem Gase einen nicht unbeträchtlichen Theil zurück, der vielleicht nicht ganz ohne Einfluss auf die pyrophorischen Eigenschaften dieses Eisens ist. Kohlensäuregas treibt das Wasserstoffgas aus, wird aber dafür seinerseits absorbirt. Vom Platin sind ähnliche Eigenschaften bekannt. Der Platinschwamm, erhalten durch zweckmäßiges Erhitzen des Platinsalmiaks, absorbirt zwar, nach W. C. Henry's neueren Versuchen, weder Sauerstoff-, noch Wasserstoff-, noch, wie schon Thénard beobachtet, Ammoniak-, Chlorwasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas; allein anders verhält er sich mit dem sogenannten Platinmohr oder Platinschwarz. Dieser Körper, welcher unter andern erhalten wird, wenn man Platinchlorür, bereitet durch starkes Erhitzen des Platinchlorids, in einem weiten Kolben mit concentrirter Aetzkalilösung erhitzt, zu der entstandenen schwarzen Flüssigkeit Weingeist nach und nach in kleinen Portionen zusetzt, das dabei unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure niederfallende sammtschwarze Pulver successiv erst mit Weingeist, Chlorwasserstoffsäure und Kalilauge, und zuletzt mehrmals mit Wasser auskocht, endlich ohne alle Berührung mit organischen Stoffen in einer Porzellanschale trocknet, - ist nach Liebig im Wesentlichen nichts als höchst fein zertheiltes Platin. Hat man dies darin, nachdem es durch anhaltendes Kochen mit Wasser vom Weingeist befreit ist, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, und lässt dann Luft hinzu, so erhitzt es sich, wie Liebig beobachtet, so stark, dass es glühend wird. Seine Anziehung zum Sauerstoff ist so groß, dass es, wenn man nicht besondere Vorkehrungen trifft, immer damit beladen ist. Döbereiner befreit es (das durch Zink oder Zucker gefällte oder durch Erwärmung seiner schweselsauren Lösung mit Weingeist niedergeschlagene Platin) durch Behandeln mit wässeriger Ameisensäure (die dadurch in Kohlensäure übergeht) vom Sauerstoff. Es hat dann eine solche Begierde zum Sauerstoff, dass es von diesem eine sehr große Menge (das letztere Präparat das 250fache seines Volums) absorbirt. So mit Sauerstoff beladen, verschluckt es wiederum Wasserstoffgas, Ammoniakgas und mehre andere brennbare Gase, auch Weingeistdunst, in sehr großer Menge, erhitzt sich in diesen (namentlich in Ammoniakgas und Weingeistdampf) bis zum Glühen, und verwandelt den Weingeist in Essigsäure. Man könnte hienach die merkwürdige Eigenschaft dieser Körper, ein Gemeng von Wasserstoff und Sauerstoff, oder gemeiner Luft, augenblicklich zu entzünden, von ihrem Absorptionsvermögen herleiten, wenn es nicht andererseits durch Faraday's andere Erfahrungen bekannt wäre, dass auch solides Platin mit ganz glatten Flächen, welches keine Einwirkung einzeln auf Sauerstoff- oder Wasserstoffgas ausübt, doch ein Gemeng von diesen Gasen augenblicklich zu Wasser verbindet, sobald es nur auf seinen Flächen vollkommen mechanisch gereinigt ist.

Das Absorptionsvermögen der fein zertheilten Metalle ist übrigens in seiner Beziehung zum äußern Druck, zur Temperatur u.s.w. noch gar nicht untersucht, verdiente es aber in noch höherem Grade, als das der

Kohle.

Endlich hätten wir hier noch von den Absorptionen der eigentlichen Dämpfe, und namentlich des Wasserdampfs, durch starre Körper zu reden. Wir sparen indess diese Erscheinungen für den Artikel Hygrometrie auf, und bemerken hier nur, dass sie sich mehr oder minder stark bei allen pulverförmigen Körpern finden, und dass daher solche Körper, wenn sie bei analytischen Untersuchungen angewandt werden, wo jede Beimengung von Wasser ein fehlerhaftes Resultat herbeiführen würde, sorgfältig getrocknet werden müssen. Dies ist z. B. der Fall mit dem Kupferoxyd bei seiner Anwendung zur Verbrennung organischer Substanzen. Körper, welche mit Leichtigkeit Wasserdampf aus der atmosphärischen Lust ausnehmen, nennt man hygroskopische.

II. Absorption durch Flüssigkeiten.

Die Absorption der Gase und Dämpfe durch Flüssigkeiten hängt im Grunde von denselben Umständen ab, welche wir bereits bei der Kohle und andern starren Körpern kennen gelernt haben. Von Einfluss hiebei sind nämlich: 1) die Natur und Reinheit der absorbirenden Flüssigkeit, 2) die Natur und Reinheit des aufzunehmenden Gases, 3) der äußere

Druck und 4) die Temperatur.

1) Natur und Reinheit der Flüssigkeit. Jede Flüssigkeit absorbirt natürlich desto mehr von einem Gase, je weniger sie bereits von diesem aufgenommen hat; auch berechtigt das Verhalten der Kohle schon zu der Vermuthung, dass sie, wenn sie vorher andere Gase absorbirte, einen Theil derselben bei der neuen Absorption entweichen lassen werde. Will man demnach das Absorptionsvermögen einer Flüssigkeit bestimmen, so ist es vor allem nöthig, dass man sie so vollständig wie möglich von jedem Gase befreie, besonders von atmosphärischer Luft, von der sie alle mehr oder weniger enthalten, sobald sie nicht eigens gegen dieselbe geschützt worden sind. Diese Austreibung der Luft geschieht bei Wasser und ähnlichen Flüssigkeiten durch lange fortgesetztes Sieden in einem Gefäse mit engem Halse, den man nach beendigter Operation sorgsam luftdicht verschließt. Saussure verfuhr hiebei folgender Gestalt: Er füllte eine Flasche mit destillirtem Wasser, stellte sie in einen mit demselben Wasser gefüllten Kessel von solcher Tiefe, dass die Flasche vollständig untergetaucht ward, brachte dann das Ganze zum lebhasten Sieden und erhielt es drei Stunden lang darin, verschloss darauf die Flasche noch unter dem Wasser durch einen gut passenden Glasstöpsel, und stellte sie nun bis zum Gebrauch umgekehrt in Quecksilber. Als Kennzeichen, dass das Wasser seiner Luft so weit beraubt worden, als es auf diesem Wege möglich ist, betrachtete er das Aufhören der Ansammlung von Luftblasen in der Flasche, wenn sie während des Siedens geneigt wurde. Selbst ein lange fortgesetztes Sieden war indess nicht im Stande, alle Lust aus dem Wasser zu entfernen. Saussure wenigstens bemerkte, dass das Vacuum, welches sich in den unter Wasser sorgfältig verstöpselten Flaschen beim Erkalten durch das Zusammenziehen des eingeschlossenen Wassers gebildet hatte, nicht ganz gefüllt wurde, wenn er die Flasche, nachdem sie einige Tage in Quecksilber gestanden hatte, unter diesem öffnete. Immer sah er in dem gekochten Wasser eine kleine Luftblase, die aber bald absorbirt wurde; beim Alkohol und Aether war diese Lustblase bedeutend größer. Da man demnach, besonders für die indifferenten Gase, z. B. für das Stickgas, kein recht sicheres Merkmal hat, ob der letzte Antheil aus dem Wasser entfernt sey, so wäre es wohl rathsam, die Flüssigkeit mit dem gröblichen Pulver eines unlöslichen Körpers, z. B. mit reinem Kiessand, oder mit Metallseilicht sieden zu lassen, weil die Ersahrung gelehrt hat, dass solche Körper eine jede Gasentbindung begünstigen. Flüssigkeiten, wie Oele, Salzlösungen u. dgl., welche in der Hitze entweder verändert oder in zu großer Menge verflüchtigt werden würden, lassen sich nicht anders luft- oder gasleer machen, als dass man sie unter der Glocke der Luftpumpe auspumpt. Indess lässt sich hiedurch eben so wenig alle Luft entfernen als durch das Sieden, sobald die Flüssigkeit, wie z. B. Alkohol oder Aether, sehr flüchtig ist, also schon bei einer verhältnissmäßig niederen Temperatur zum Sieden kommt. So gut übrigens eine Flüssigkeit, wenn man ihr Absorptionsvermögen ermitteln will, frei von Gasen seyn muss, eben so nöthig ist es begreiflichermaßen auch, dass sie keine andere fremdartige Substanz, Salze und dergleichen, gelöst enthalte. Zu Versuchen über das Absorptionsvermögen des Wassers darf daher kein anderes als destillirtes und wohl ausgekochtes Wasser angewandt werden.

Das einfachste Verfahren zur Messung der Absorption eines Gases ist folgendes. Saussure wandte es bei allen Gasen an, von denen die Flüssigkeit mehr als ein Siebentel ihres Volums verschluckt. In eine über Quecksilber stehende und mit diesem Metalle gefüllte, nach Raumtheilen genau graduirte Glasröhre von etwa anderthalb Zoll innerem Durchmesser bringt man erst das zu absorbirende Gas, und dann eine etwa zollhohe Säule der Flüssigkeit, befördert die Absorption durch Schütteln, und misst sie erst, nachdem Gas und Flüssigkeit mehre Tage lang mit einander in Berührung gewesen sind. Ehe man die Flüssigkeit zu dem Gase bringt, muss man natürlich das Volum desselben genau messen. Man kann dabei die Glasröhre entweder so weit senken, dass das Quecksilber innen und außen in gleichem Niveau steht, oder so weit herausziehen, dass der innere Quecksilberspiegel um ein Gewisses höher steht als der äußere. Im ersten Fall erleidet das Gas den Druck, der von einem daneben befindlichen Barometer angezeigt wird, im letzteren Fall ist dieser Druck um so viel geringer, als die Höhe des innern über dem äußern Quecksilberspiegel beträgt. Unter welchem Druck man nun aber auch das Gas vor der Absorption messe, so muss man doch nach der Absorption das Gas unter denselben Druck versetzen. Es reicht dabei nicht hin, dass man dem innern Quecksilberspiegel dieselbe Lage gegen den äußern gebe, welche er vorhin besaß, sondern man muss zugleich den Druck berücksichtigen, welcher einerseits von der absorbirenden Flüssigkeit nach der Höhe ihrer Säule in der Röhre und nach ihrem specifischen Gewichte, andrerseits aber auch von dem Dampfe dieser Flüssigkeit, je nach dessen Spannkraft, ausgeübt wird. Ueberdiess

ist es nöthig, dass man mittelst eines neben den Apparat oder in das Quecksilber gestellten Thermometers genau die Temperatur zu Anfange und zu Ende des Versuches messe, und, wenn dieselbe sich während der Zeit geändert haben sollte, die dafür nöthige Berichtigung anbringe. Gut ist es, die Temperatur bei dem Versuche möglichst unverändert zu halten, weshalb man die Absorptionsröhre auch nie unmittelbar mit den Händen, sondern mittelst einer hölzernen Handhabe anfassen muss. Erst nach Berücksichtigung aller dieser Vorsichtsmaßregeln, die bei den bisherigen Versuchen übrigens nicht immer ganz befolgt zu seyn scheinen, darf man hoffen, einen richtigen Werth für die Absorption eines Gases zu finden. Es versteht sich außerdem von selbst, dass das Gas in Ueberschuss genommen werden müsse, damit man der Sättigung der Flüssigkeit gewiss sey.

Henry in Manchester hat einen complicirteren Apparat angewandt, der indess den Vorzug besitzt, dass man darin die Flüssigkeit mit dem Gase gehörig schütteln kann (Siehe Seite 32). Diesen Vorzug würde indess die von Saussure angewandte Absorptionsröhre auch bekommen, wenn man sie am untern Ende mit einem Hahn versähe, durch den man sie während des Schüttelns verschlossen erhielte. Bei dieser Abänderung dürfte der eben beschriebene einfache Apparat auch für die Fälle anwendbar bleiben, wo man mit einem sehr wenig verschluckbaren Gase experimentirte, sobald man nur dann die absorbirende Flüssigkeit in hinreichender Menge anwendete, damit der absorbirte Theil des Gases eine noch deutlich messbare Größe würde.

Wie sehr nun die Absorption eines Gases von der Natur der absorbirenden Flüssigkeit bedingt werde, ersieht man aus folgenden von Saussure gefundenen Resultaten.

	Bei 18° C. absorbirte 1 Volum	vom specif. Gewicht	Volume Koh- lensäuregas
	Alkohol	0,803	2,60
	Aether	0,727	2,17
	Lavendelöl	0,88	1,91
	Thymianöl	0,89	1,88
	Weingeist	0,84	1,87
	Petroleum	0,784	1,69
	Terpenthinöl	0,86	1,66
	Leinöl	0,94	1,56
	Olivenöl	0,915	1,51
	Wasser	1,000	1,06
	Salmiaklösung	1,078	0,75
	Gummilösung	1,092	0,75
Lösung v	on Zucker	1,104	0,72
,,	Alaun	1,047	0,70
33	Schwefelsaurem Kali	1,077	0,62
23	Chlorkalium	1,168	0,61
20	Schwefels. Natron	1,105	0,58
20	Salpetersaurem Kali	1,139	0,57
20	Salpetersaurem Natron	1,206	0,45
D	Schwefelsäure	1,84	0,45
	Weinsäure	1,285	0,41
, M	Chlornatrium	1,212	0,329
Solow S	Chlorcalcium	1,402	0,261

Ueberblickt man diese Tafel, so muss zunächst in die Augen fallen, dass das specifische Gewicht der Flüssigkeiten einen großen Einfluss auf deren Absorptionsvermögen ausübt. Je dichter eine Flüssigkeit ist, desto weniger absorbirt sie im Allgemeinen. Alle, welche specifisch leichter als Wasser sind, übertreffen dieses an Absorptionskraft, alle specifisch schwereren stehen ihm in dieser nach. So sieht man, dass 1 Vol. Chlorcalciumlösung von 1,402 specifischem Gewicht nur 0,261 Vol. Kohlensäure aufnimmt, während 1 Vol. Aether, dessen specifisches Gewicht 0,727 beträgt, 2,17 Vol. von diesem Gase verschluckt. Allein andererseits ist nicht zu verkennen, dass diese Regel nur im Allgemeinen Stand hält, im Einzelnen aber bedeutende Ausnahmen erleidet. So absorbirt der Alkohol, ungeachtet er specifisch schwerer als Aether ist, mehr Kohlensäure als dieser, Zuckerlösung mehr als die eben so dichte Lösung von schwefelsaurem Natron, und die concentrirte Schwefelsäure, wiewohl sie beträchtlich dichter als die gesättigte Lösung von salpetersaurem Natron ist, nicht weniger als diese an Kohlensäure. Auch ist in den Fällen, wo die Absorptionsfähigkeit mit der Dichte zunimmt, keine Gesetzmäßigkeit wahrzunehmen.

Eben so wenig bleibt das Verhältniss, welches wir in der obigen Tafel zwischen dem Absorptionsvermögen zweier Flüssigkeiten antreffen, dasselbe, wenn diese Flüssigkeiten statt der Kohlensäure ein anderes Gas verschlucken. Beweis dafür giebt folgende ebenfalls von Saussure ent-

lehnte Tafel:

Gasvolum absorbirt von Einem Volum der Flüssigkeiten		Farhloses Petro- leum von 0,784 specif, Gewicht	0.88 specifischem	Olivenöl	Gesättigte Lösung von Chlorkalium
Oelbildendes Gas Stickstoffoxydulgas	0,155		2,09 2,75	1,22 1,50	0,10 0,29
Kohlensäuregas	1,060	1,69	1,91	1,51	0,61

Hier sehen wir unter andern das Lavendelöl, welches von der Kohlensäure etwa doppelt so viel aufnimmt als das Wasser, vom ölbildenden Gase mehr als das Zwölffache von dem verschlucken, welches die letztere Flüssigkeit absorbirt. Es ist also unläugbar, dass außer der Dichte noch eine gewisse Verwandtschaft oder Anziehung zwischen der Flüssigkeit und dem Gase wesentlichen Einfluss auf die Absorption ausübt. Die Klebrigkeit, die Liquidität der Flüssigkeit ist zwar auch von Einfluss, allein dieser äußert sich weniger auf die Größe als auf die Schnelligkeit der Absorption. Fette Oele, Gummi- und Chlorcalciumlösung, obwohl sie viel weniger Gas absorbiren als dünnflüssigere Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol und Aether, gebrauchen doch dazu eine viel längere Zeit als letztere.

2) Natur und Reinheit der Gase. Schon die vorhergehende Tafel zeigt, dass Gase von verschiedener Natur nicht in gleicher Menge von einer und derselben Flüssigkeit absorbirt werden; vollständiger geht dies aus nachstehenden, gleichfalls von Saussure gefundenen Resulta-

ten hervor.

Es absorbirt bei 18° C. von	Ein Volum luftleeren Wassers	Ein Volum luftleeren Al- kohols von 0,84 spec. Gew.
Schwefligsaurem Gase	43,78 Vol. 2,53 » 1,06 »	115,77 6,06 1,86

Absorption.

Es absorbirt bei 180 C. von	Ein Volum luftleeren Wassers	Ein Volum luftleeren Al- cohols von 0,84 spec. Gew.
Stickstoffoxydulgas	0,76 Vol.	1,53
Oelbildendem Gas *)	0,155 »	1,27
Sauerstoffgas	0,065 »	0,1625
Kohlenoxydgas	0,062 "	0,145
Wasserstoffgas	0,046 »	0,051
Stickstoffgas	0,042 »	0,042

Wir sehen auch hier im Allgemeinen diejenigen Gase am meisten absorbirt, welche am leichtesten tropfbarflüssig werden; vergleicht man indess die obigen Zahlen mit den bei festen Körpern gefundenen näher, so erhellt zugleich, dass letztere, namentlich Kohle und Meerschaum, ein bei weitem größeres Absorptionsvermögen besitzen, als Wasser und Alkohol und überhaupt wohl jede Flüssigkeit. Noch mehr würde dies für die minder verschluckbaren Gase der Fall sein, wenn Dalton's Behauptung, dass Saussure die Absorption in Betreff dieser Gase zu groß gefunden habe, sich gegründet erweisen sollte. Nach Dalton's eignen Versuchen absorbirt nämlich 1 Vol. Wasser nur 0,037 bis 0,04 Vol. Sauerstoffgas, 0,025 Vol. Stickgas und 0,02 Vol. Wasserstoffgas. nahme von dem eben aufgestellten Satz machen übrigens Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas. Von dem ersteren löst das Wasser, nach Thomson's Versuchen, bei 16° C., das 780fache, von letzterem das 516fache seines Volumens. H. Davy hat zwar beträchtlich kleinere Werthe gefunden, nämlich, bei 10° C, das 670fache für Ammoniakgas, und das 480fache für das Chlorwasserstoffgas; allein immer bleiben diese Zahlen bedeutend größer als die entsprechenden bei der Kohle und dem Meerschaum **).

Die Ungleichheit der Verschluckbarkeit der Gase, macht es ferner klar, dass man nur dann einen genauen Werth für die Absorptionsfähigkeit eines Gases erlangen wird, wenn man dasselbe bei dem Versuche in chemischer Reinheit anwendet. Es darf also eben so wenig ein anderes Gas beigemengt enthalten als Wasserdampf, falls nicht gerade Wasser als absorbirende Flüssigkeit angewandt wird. Aus einem Gemenge werden die Gase in einem ganz anderen Verhältnisse aufgenommen als einzeln für sich. Belege dazu liefern die folgenden drei Versuche von Saus-

Ein Volum Wasser von 18° C. absorbirte

aus 4,34 Volumen eines Gemenges von Kohlensäuregas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen: 0,44 Vol. Kohlensäure und 0,035 Vol. Wasserstoffgas;

aus 3,90 Volumen eines Gemenges gleicher Raumtheile von Kohlensäure und Sauerstoffgas: 0,471 Vol. Kohlensäure und 0,05 Vol. Sauerstoffgas:

aus 3,576 Volumen eines Gemenges von Kohlensäure und Stickgas zu gleichen Raumtheilen: 0,439 Vol. Kohlensänre und 0,033 Vol. Stickgas.

³⁾ In Betreff dieses Gases gilt die früher bei der Kohle gemachte Bemerkung.

⁸⁸) Es giebt noch einige Gase, die in sehr großer Menge absorbirt werden, wie z. B. das Fluorborgas von dem, nach J. Davy's Versuchen, das Wasser das 700-, und das Fluorkieselgas, von dem es das 263fache seines Volums aufnimmt. Da diese Gase aber dabei nachweisbar zersetzt werden, so stellen sie keine Fälle einer einfachen Absorption dar.

31

Auf die Gesetzmäßigkeit, die sich hiehei nachweisen lässt, werden wir sogleich zurückkommen. Zuvörderst wollen wir nur bemerken, dass bei gleichzeitiger Absorption von Gasen, die unter geeigneten Umständen sich chemisch verbinden würden, doch keine Verbindung derselben zu Stande kommt. Saussure hat Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, Stickstoff und Wasserstoffgas, Stickgas und Sauerstoffgas, in dem Verhältnisse, in welchem diese Gemenge Wasser, Ammoniak und Salpetersäure bilden würden, von Wasser absorbiren lassen, dabei aber nie eine Anzeige von der Bildung dieser Verbindungen wahrgenommen. Die Absorption des ersteren Gemenges, welche, wenn dasselbe in Wasser verwandelt worden wäre, hätte unaufhörlich fortgehen müssen, überschritt nie 5,25 Procent vom Volume des absorbirenden Wassers, und war, bei gehörigem Schütteln des Gefäßes, innerhalb weniger Minuten beendigt. Aus den beiden letzteren Gemengen bildete sich selbst dann, wenn dem Wasser eine Säure oder ein Alkali zugesetzt war, kein Ammoniak oder keine Salpetersäure. Sollten demnach Gasgemenge der genannten Art vermögend sein, bei ihrer Absorption durch Wasser in chemische Gemische überzugehen, so ist mindestens ein Zeitraum von Monaten oder Jahren dazu erforderlich.

Von atmosphärischer Luft, in großer Menge dem Wasser dargeboten, werden auch nur 0,05 Vol. von einem Vol. Wasser ab-

sorbirt.

Wenn Wasser oder eine andere blüssigkeit bereits ein Gas bis zur Sättigung verschluckt hat, und nun mit einem andern Gase, das zu dem absorbirten keine chemische Verwandtschaft besitzt, in Berührung gesetzt wird, so wird ein Theil des ersteren ausgetrieben und ein entsprechender Theil von dem letzteren dafür aufgenommen. Das Verhältniss des Ausgetriebenen zu dem Aufgenommenen hängt ab theils von der Absorptionsfähigkeit jedes dieser Gase für sich, theils von Umständen, die wir sogleich näher erörtern werden. Die Menge, welche die Flüssigkeit nach vollendetem Austausch von jedem der Gase verschluckt enthält, ist übrigens dieselbe, wie wenn man erst die Gase in gleicher Menge, wie sie vorhin, das eine als bereits absorbirt, das andere als noch zu absorbiren, vorhanden waren, mit einander vermengt, und nun die Flüssigkeit, ebenfalls in gleicher Menge wie zuvor angewandt, gasleer in dies Ge-

menge versetzt hätte. 3) Einfluss des äußern Drucks. Versuche, welche der Engländer Henry im Jahre 1803 mit Kohlensäure-, Schwefelwasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Stickstoffoxydulgas anstellte, haben das Resultat geliefert, dass das Volum, welches Wasser bei unveränderter Temperatur . von jedem dieser Gase absorbirt, immer dasselbe bleibt, wie auch der auf dem Gase lastende Druck verändert werden möge. Dieser, seiner Einfachheit wegen merkwürdige Satz ist in der Folge von Saussure bestätigt worden, nicht nur für die Kohlensäure in Bezug auf deren Absorption durch Wasser, Terpenthin- und Lavendelöl, sondern auch für das, vom Wasser fast in 50 Mal größerer Menge absorbirt werdende schwefligsaure Gas. Bei diesem Gase ging die Druckveränderung von 27 bis 13 Zoll Barometerstand, aber dennoch absorbirte das Wasser in beiden Fällen nahe das 44fache seines Volums; das Lavendelöl absorbirte immer das 1,9fache seines Volums an Kohlensäure, wiewohl der Druck auf dieses Gas einmal 27 und ein anderes Mal sogar nur 6,4 Zoll Barome-

terböhe entsprach.

Nur Gase, wie das Chlorwasserstoffgas und vermuthlich noch einige, welche in großer Menge absorbirt werden, sich zum Theil auch mit dem Dampf der Flüssigkeit verdichten, machen von obiger Regel eine Ausnahme. Wasser z. B., welches unter dem Druck der Atmosphäre mit Chlorwasserstoffgas gesättigt worden ist, und darauf uuter einen geringern Druck versetzt wird, entlässt zwar etwas Gas, aber nicht so viel, als nach dem Verhältniss des letzteren zu ersterem Druck nöthig wäre. Für alle übrigen Gase kann man es aber, wenigstens als ein der Wahrheit nahe kommendes Gesetz betrachten, dass das Volum, welches eine Flüssigkeit von einem Gase verschluckt, unter jedem Druck dasselbe ist, sobald nur die Temperatur unverändert bleibt. Nun ist aber das Gewicht eines Gasvolums, das bei unveränderter Temperatur unter jedem Druck dasselbe bleiben soll, diesem Drucke proportional; mithin folgt aus dem obigen Gesetze, dass die Gewichtsmenge welche eine Flüssigkeit von einem Gase absorbirt, sich geradezu wie der auf diesem Gase lastende Druck verhält, vorausgesetzt nur, die Temperatur bleibe unverändert.

Einige Beispiele werden dies erläutern. Gesetzt, man habe 100 Kubikcentimeter Wasser nebst einer hinreichend großen Menge Kohlensäure bei 18° C. in ein Gefäß eingeschlossen, das mit einer Compressionspumpe verbunden ist. Nach einiger Zeit, und unterstützt durch Schütteln, wird das Wasser, den früher mitgetheilten Tafeln gemäß, 106 Kubikcentimeter Gas verschluckt haben, welche, wenn dabei der Druck dem der Atmosphäre oder einem Barometerstande von 0,76 Meter gleich war, 196,6 Gramm wiegen. Comprimirt man nun das Gas auf's doppelte oder dreifache, d. h. verstärkt man den Druck bis zur Gleichheit mit einem Barometerstande von 1,52 oder 2,28 Meter, so werden, sobald die Temperatur nur wieder 18° C. ist, zwar auch noch 106 Kubikcentimeter Kohlensäure absorbirt, aber diese wiegen nun im ersten Falle 393,2, im letzten 589,8 Gramm, also doppelt und drei Mal so viel als die Menge, welche das Wasser unter dem einfachen Druck aufnahm. Auf dieser Wirkung des Drucks beruht die Anwendung der Compres-

linge. Um im Kleinen diese Wirkung zu beobachten und zu messen, kann man sich des Henry'schen Apparats bedienen, den wir hier mit den Abänderungen, welche er späterhin, zur Messung der Spannkraft des mit Luft gemengten Dampss von Flüssigkeiten, durch Gay-Lussac

sionspumpe bei künstlicher Bereitung des Selterwassers und anderer Säuer-

und Magnus erfahren hat, beschreiben wollen.

In seiner ursprünglichen Gestalt sieht man diesen Apparat in Fig. 4, Taf I. abgebildet. A ist ein in Viertel-Cubikzoll getheiltes cylindrisches Glasgefäls, versehen oben mit dem Hahn a, und unten mit dem Ansatz C, durch das es, mittelst einer Kautschuckröhre D mit der vertical in die Höhe gehenden offenen Röhre B in Verbindung steht; das Stück C ist überdies unten ebenfalls mit einem Hahn b versehen. Henry füllt zunächst das Gefäls A und einen Theil der Röhre B mit Quecksilber, lässt dann durch eine an a geschraubte Kautschuckflasche voll Wasser diese Flüssigkeit eintreten, indem er, außer dem Hahn a, auch den Hahn b öffnet, damit eine entsprechende Menge Quecksilber abfließe. Ist genug Wasser eingetreten, so verschließt er den untern Hahn und misst es. Auf dieselbe Weise bringt er nun das Gas von oben hinein und misst es gleichfalls. Endlich bestimmt er den Stand des Quecksilbers in A und

B, schüttelt das Gefäß (was die Kautschuckröhre D gestattet), ohne es indess durch die Hand zu erwärmen, und bringt hierauf den Spiegel des Quecksilbers in A und B wieder auf den früheren Stand. Will man nun beobachten, wie die Absorption des Gases mit vermehrtem Drucke zunimmt, so braucht man nur in B die erforderliche Menge Quecksilber zu giefsen, und, nach einigem Schütteln, das Volum des rückständigen Gases wieder zu messen. Um den Druck auf das Gas richtig zu bestimmen, muss man aber, wie weiterhin näber gezeigt werden soll, von der Niveaudifferenz des Quecksilbers in A und B die Spannkraft des Dampfs der absorbirenden Flüssigkeit abziehen. Bei dem Henry'schen Verfahren, wo man erst die Flüssigkeit und dann das Gas in den Apparat bringt, ist wohl keine genaue Messung des Volums vom letzteren möglich, denn vor der Messung wird die Flüssigkeit schon immer einen Theil des Gases absorbirt haben, und überdies werden feuchte Gase, auch wenn sie immer im gleichen Grade feucht bleiben, unter Druckveränderungen nicht ganz in demselben Verhältnisse absorbirt, wie trockne. Wenn man also das Gas dem Gefässe A nicht mittelst einer Röhre aus einem graduirten, über Quecksilber stehenden Cylinder zuleiten, und so die Menge desselben genau messen kann, ist es wohl besser, zuerst das Gas und darauf die Flüssigkeit in den Apparat zu bringen, letztere natürlich in diesem Fall von unten durch den Hahn b. Wenn man übrigens gerade keine schnelle Absorption verlangt, möchte das Schütteln wohl eher zu vermeiden als anzurathen sein; aber bei längerer Dauer der Operation müssten dann nothwendig die Veränderungen des Luftdrucks und der Temperatur beachtet werden.

Den Gay-Lussac'schen Apparat sieht man Fig. 5, Taf. I. abgebildet. Er unterscheidet sich von dem Henry'schen nur dadurch, dass die Kautschuckröhre D fehit, dass die offene Röhre B dicht neben der verschlossenen A steht, und dass letztere nur Einen Hahn, nämlich den untern b, besitzt. Der Trichter T zum Einfüllen des Quecksilbers, das Gestell M und das Gefäls V zum Auffangen des abfließenden Quecksilbers sind außerwesentlich. Dieser Apparat ist von seinem Urheber zur Messung der Spannkraft des mit Luft gemischten Dampfs einer Flüssigkeit bestimmt worden, und zu diesem Zweck füllt er ihn, mit dem Hahn b nach oben gerichtet, etwa zur Hälfte mit Quecksilber, kehrt ihn um, lässt durch den Hahn b so viel Quecksilber abfließen, dass es in A und B gleich hoch steht, und misst dann das Luftvolum. Um die Flüssigkeit in die Röhre A zu bringen, gießt er eine 5 bis 6 Centimeter hohe Säule von derselben in die Röhre B, und lässt nun wieder etwas Quecksilber durch den Hahn b austließen. Dadurch entsteht in A ein partielles Vacuum, in Folge dessen der äußere Luftdruck einen Theil der Flüssigkeit aus B in A treibt. Er schließt nun wieder den Hahn b, und ergänzt das ausgeflossene Quecksilber durch Eingielsen von neuem in die Röhre B. Die Flüssigkeit nimmt sogleich Dampfform an, allein wenn der Dampf, wie der vom Aether, schwerer als die Lust ist, so mischt er sich nur langsam mit ihr. Um die Mengung zu befördern neigt und rüttelt man daher den Apparat ein wenig, so dass die Flüssigkeit die Wände benetzt, Dann bemerkt man sogleich ein Steigen des Aethers in der Röhre B, und, wenn er nach abermaligem Neigen und Rütteln daselbst zum Stillstand gekommen ist, gießt man so viel Quecksilber in B ein, dass es in A wieder auf dem Theilstrich steht, bei welehem es früher mit der Lust allein stand. Die Niveaudifferenz des Quecksilbers in B und A, berichtigt wegen der Capillarität der Röhre B (auch wegen der von der Flüssigkeit absorbirten Luft), giebt dann die Spannkraft des Dampfs der Flüssigkeit.

Statt die Flüssigkeit durch das Rohr B hineinzuführen, lässt Magnus sie durch den Hahn b eintreten, dem er dazu die in Fig. 6, Taf. I. abgebildete Gestalt gegeben hat. Die Durchbohrung des Hahns (der natürlich von Stahl ist) hat unten bei f eine konische Erweiterung. In diese passt ein kleines Gefäß g. Wenn das Niveau des Quecksilbers in beiden Röhren hergestellt ist, wird dies Gefäß, gefüllt mit der Flüssigkeit, in die Erweiterung f eingesetzt. Man thut gut, dasselbe so weit mit der Flüssigkeit zu füllen, dass dieselbe sich über den Rand erhebt, weil dadurch die Lust aus dem kleinen Raum zwischen dem Gefäls und dem drehbaren Theil des Hahns verdrängt wird. Oeffnet man nun den Hahn a, so steigt die Flüssigkeit durch das Quecksilber in die Höhe. Es ist dabei nicht nöthig, das Gefäß d zu halten; es fällt nicht ab, besonders wenn es äußerlich mit etwas Talg bestrichen ist. Die Durchbohrung des Hahns e braucht nur 2,5 Par. Lin. zu betragen. Die Flüssigkeit, z. B. Aether, steigt zwar, so lange der Apparat senkrecht steht, nicht in die Höhe; neigt man diesen aber ein wenig, so gleitet die Flüssigkeit sogleich zwischen dem Glase und dem Quecksilber in die Höhe.

In der letzten Gestalt ist dieser Apparat nun sehr zu Absorptionsversuchen bei verstärktem Druck geeignet, da man das Gas, so gut wie die Flüssigkeit, von unten eintreten lassen kann. Durch Eintauchen des Apparats in Wasser kann man ihm überdies jede beliebige und feste

Temperatur ertheilen, die dieses Wasser besitzt.

Umgekehrt wie im obigen Beispiele verhält es sich übrigens, wenn die Flüssigkeit, nachdem sie unter einem gewissen Druck mit Gas gesättigt ist, einem geringeren Druck ausgesetzt wird. Haben 100 Kubikcentimeter Wasser 106 Kubikcentimeter Kohlensäure unter dem Druck von 0,76 Meter absorbirt, und man vermindert nun den Druck, so entweicht so viel Gas, dass das absorbirt bleibende, wenn es frei denselben geringeren Druck erlitt, wieder 106 Kubikcentimeter einnähme. Es werden also unter einem Druck von z. B. 0,38 oder 0,19 Meter Barometerstand respective 53 und 26,5 Kubikcentimeter Kohlensäure von der ursprünglichen Compression absorbirt bleiben, weil diese 53 und 26,5 Kubikcentimeter, ohne das Wasser respective unter einen Druck von 0,38 und 0,19 Meter versetzt, wiederum 106 Kubikcentimeter einnehmen würden. Nach dieser einfachen Regel lässt sich leicht berechnen, wie viel Gas aus einer Flüssigkeit bei Verringerung des Drucks auf dieselbe entweichen muss. Zur experimentellen Nachweisung des eben Gesagten ist es am einfachsten, eine graduirte, oben geschlossene Röhre von hinlänglicher Länge über der Quecksilberwanne erst mit dem Gase, und dann mit der erforderlichen Menge der Flüssigkeit zu füllen, anfangs die Absorption für den Fall der Gleichheit des Quecksilberspiegels zu beobachten, und nun die Röhre so weit aus dem Quecksilber zu ziehen, bis der Druck auf dem Gase die beabsichtigte Verminderung erlitten hat. Zu beachten ist dabei, dass die Höhe des innern Quecksilberspiegels über dem äußern nicht geradezu die Verminderung des auf dem Gase ursprünglich lastenden Drucks angiebt, sondern dass von dem ursprünglichen Druck auch der abgezogen werden muss, welchen die Flüssigkeit und deren Dampf auf die gehobene Quecksilbersäule ausüben. Eben so nöthig ist natürlich auch, dass die Temperatur während des Versuches dieselbe bleibe.

Das Entweichen absorbirter Gase aus Flüssigkeiten, wenn der ursprüngliche Druck vermindert wird, ist übrigens eine Erscheinung, die man an dem Aufbrausen des Biers, des Selterwassers oder anderer moussirender Getränke beim Oeffnen der Flaschen tagtäglich wahrnehmen kann.

Von dem Gesetze, dass unter jedem Drucke gleiche Volume von einem Gase absorbirt werden, sobald nur die Temperatur unverändert bleibt, hat Dalton eine scharfsinnige Anwendung gemacht, welche das Verhalten absorbirender Flüssigkeiten zu Gemengen von nicht sehr verschluckbaren Gasen bis zu einem gewissen Grade vollständig erklärt. Um diese richtig zu verstehen, muss man erwägen, welche Vorstellung sich Dalton von dem Drucke gemischter Gase gebildet hat und wodurch er auf dieselbe geleitet worden ist. Wenn Wasser in ein luftleeres Gefäß gebracht wird, so verdampst es darin so lange, bis der erzeugte Dampf gegen die Innenseite der Wände einen gewissen Druck ausübt, dessen Größe von der jedesmaligen Temperatur abhängt. Durch Compression von außen lässt sich dieser Druck nicht verstärken; es wird dadurch nur ein Theil des Dampfs zu Wasser verdichtet, der rückständige Dampf aber hat dieselbe Spannkraft wie zuvor. Nimmt man nun statt des luftleeren Gefäßes ein eben so großes luftvolles, und lässt darin bei derselben Temperatur wie zuvor Wasser verdampfen, so findet man, dass zu dem Druck der innern Luft gegen die Wände des Gefäßes, welcher als gleich mit dem äußern der Atmosphäre angenommen werden mag, ein neuer hinzukommt, der genau dem Druck gleich ist, welchen der Wasserdampf im luftleeren Gefälse gegen dessen Wände ausübte. Diese Gleichheit der Spannkraft des Wasserdampfs im luftleeren und luftvollen Gefälse berechtigt zu dem Schluss, den auch directe Versuche bestätigt haben, dass, bei Gleichheit des Rauminhalts, in beiden Fällen auch gleiche Gewichtsmengen Dampf gebildet werden, dass also die Luft keine auflösende Kraft auf den Dampf ausübt. Da ferner der Dampf vermöge seiner geringen Spannkraft in gewöhnlicher Temperatur dem Druck der Luft, wie er sich auf die Wände des Gefälses äußert, gar nicht widerstehen könnte, von ihm sogleich zu tropfbarem Wasser verdichtet werden würde, er aber dennoch in gleicher Menge im luftvollen wie im luftleeren Gefäße vorhanden ist, so folgt daraus, dass er, der Dampf, den Druck der Luft in der That gar nicht erleidet. Es war diese Folgerung, man kann wohl sagen, Thatsache, auf welche Dalton seine vielfach angefochtene Theorie gegründet hat: dass überhaupt jedes Gas, es sei permanent oder nicht, für ein anderes, zu welchem es keine chemische Verwandtschaft besitzt, als ein leerer Raum betrachtet werden müsse, in welchem es sich verbreite, ohne von den Theilchen dieses, wenigstens im Zustande der Ruhe und des Gleichgewichts, irgend einen Druck zu erleiden.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Gesetzt, man habe unter demselben Druck und bei derselben Temperatur zwei Gefäße gefüllt, das eine mit Sauerstoffgas, das andere mit Stickgas; das erste Gefäßs möge einen, und das letzte vier Kubikzoll fassen. Setzt man nun beide Gefäße in offene Verbindung mit einander, so werden die Gase sich durchdringen, und jedes von ihnen wird nach einiger Zeit den Gesammtinhalt beider Gefäße erfüllen. Der Druck auf die Wände der Gefäße wird dabei ungeändert bleiben; er wird bei dem Gemenge eben so groß sein, wie vor der Mengung bei jedem der beiden Gase. Einzeln genommen üben aber diese Gase in dem Gemenge nicht mehr ihren ursprünglichen Druck aus. Das Sauerstoffgas, indem es nach der Mengung einen fünfmal größeren Raum wie vor derselben ausfüllen muss, ist dadurch gemäß dem Mariotte'schen Gesetz auf ein Fünftel seiner ursprünglichen Spannkraft herabgebracht, und das Stickgas, welches genöthigt war, sich in dem Verhältniss 4:5 auszudehnen, besitzt aus diesem Grunde nicht mehr als vier Fünftel seiner anfänglichen Spannkraft. Die Summe beider Spannkräfte, ein Fünftel und vier Fünftel, ist wieder gleich Eins, d. h. gleich der Spannkraft des Gemenges, oder, was dasselbe ist, gleich der Spannkraft jedes Gases vor der Mengung.

Kehrt man den Satz um, so erhellt, dass der Druck, welchen ein Gas einzeln in einem Gemenge ausübt, sich zu dem Gesammtdruck dieses Gemenges verhält, wie der Raum, den dies Gas für sich unter dem letzteren Druck einnehmen würde, sich verhält zu dem vom Gemenge erfüllten Raum, vorausgesetzt nur, die Temperatur bleibe dabei immer

dieselbe.

In diesem Satze liegt, nach Dalton, der Schlüssel zur Erklärung der Absorption gemengter Gase, man mag diese Gase gleichzeitig oder nach einander von der Flüssigkeit absorbiren lassen. Seine Theorie,

wiewohl er sie gerade nicht so ausdrückt, ist folgende:

Wasser, wie überhaupt jede Flüssigkeit, absorbirt aus einem Gasgemenge die einzelnen Gase gerade in derselben Menge, in der jedes von ihnen, für sich, unter dem Druck, welchen es nach vollendeter Absorption in dem Gemenge erleidet, aufgenommen sein würde. Nach dem Henry'schen Gesetze werden unter jedem Druck gleiche Volume von einem Gase aufgenommen; nach der Daltonschen Theorie gilt dies Gesetz gleichzeitig für jedes im Gemenge enthaltene Gas; man wird also das Volum, welches jedes der absorbirten Gase unter irgend einem willkührlich gewählten Druck, z. B. unter dem der Atmosphäre, einnehmen würde, so wie das Gewicht desselben, leicht berechnen können, sobald man den Druck kennt, welchen dieses Gas nach vollendeter Absorption in dem Gemenge erleidet.

Die Sättigung einer Flüssigkeit mit mehren Gasen kann auf zweierlei Art geschehen, entweder indem man die Flüssigkeit luftfrei in das Gasgemenge bringt, oder dadurch, dass man sie erst mit einem Gase

sättigt und darauf successiv in die anderen Gase versetzt.

Der einfachste Fall einer gleichzeitigen Absorption mehrer Gase ist der, wo das Volum des Gasgemenges so groß gegen das der absorbirenden Flüssigkeit ist, dass das Druckverhältniss zwischen den einzelnen Gasen durch die Absorption nicht gestört wird, also nach der Absorption als gleich mit dem vor derselben betrachtet werden kann. Einen solchen Fall bietet die atmosphärische Lust dar, wenn man sie im Freien von ausgekochtem Wasser absorbiren lässt. Sieht man von dem Wassergehalt und der geringen Beimengung an Kohlensäure ab, so besteht die atmosphärische Lust dem Volum nach aus 21 Theilen Sauerstoffgas und 79 Theilen Stickgas. In dieser Angabe ist das eine wie das andere Gas als unter demselben Drucke stehend gedacht, welchen die wasser- und kohlensäurefreie Atmosphäre an demselben Ort ausüben würde. Bezeichnet man diesen Druck durch Eins, so steht, dem obigen Satz zusolge, in der Atmospäre selbst das Sauerstoffgas unter dem Druck 0,21 und das Stickgas unter dem Druck 0,79.

Absorption.

37

Nun nimmt, den früheren Tafeln gemäß, ein Volum Wasser unter jedem Druck 0,065 Vol. Sauerstoffgas auf, und ein anderes eben so grofses Volum Wasser absorbirt in gleicher Weise 0,042 Vol. Stickgas. Hier, wo einem und demselben Volum Wasser gleichzeitig beide Gase dargeboten werden, absorbirt es von jedem dieselben Volumenmenge, aber die 0,065 Vol. Sauerstoffgas stehen onter dem Druck 0,21 und die 0,042 Vol. Stickgas unter dem Druck 0,79. Will man demnach wissen, wie viel die absorbirten Volume betriigen, wenn sie unter den Druck = 1 versetzt würden, so muss man dieselben nach dem Mariotteschen Gesetz, demzufolge sich die Volume einer Gasmasse umgekehrt wie die auf derselben lastenden Drucke verhalten, reduciren. Dadurch findet man, dass das Absorbirte unter dem Drucke Eins betrüge: 0,065 × 0,21 = 0,01365 Vol. Sauerstoff und 0,042 × 0,79 = 0,03318 Vol. Stickgas, also im Ganzen 0,04683 Vol. einer Luft, deren Sauerstoffgehalt hienach 29,15 Volumprocente beträgt; wohl verstanden, dass nicht nur diese Luft, sondern auch jeder ihrer beiden Bestand-

theile, als unter dem Drucke Eins stehend gedacht ist.

Recht genaue Versuche, welche mit Berücksichtigung aller der bei der Daltonschen Theorie in Betracht kommenden Umstände angestellt wären, die also einen Prüfstein für deren Richtigkeit abgeben könnten, sind in Bezug auf die Absorption der freien atmosphärischen Luft nicht vorhanden. Indess giebt Saussure an, dass ein Volum Wasser ungefähr 0,05 Vol. atmospärische Luft absorbirt, wenn die Luftmasse im Vergleich zum Wasser sehr groß ist. Dies stimmt, wie man sieht, so ziemlich mit dem berechneten Werth. Was den Sauerstofigehalt der vom Wasser absorbirten Lust betrifft, so hat schon Priestley gefunden, dass derselbe größer als der in der freien Lust sei. A. v. Humboldt und Gay - Lussac geben ihn folgendermaßen an: beim destillirten Wasser 32,8, beim Regenwasser 31,0, beim Schneewasser 28,7, beim Seinewasser 29,1 bis 31,9 Volumenprocente. Diese Werthe sind, wie man sieht, fast sämmtlich beträchtlich größer als der theoretische. Ob diese Abweichung einem Fehler der Theorie zuzuschreiben sei, lässt sich nicht entscheiden, da die Untersuchung, welche übrigens vor Bekanntwerdung der Daltonschen Theorie angestellt wurde, nicht über alle einzelnen Puncte des Verfahrens Auskunft giebt, und überdies andere Abweichungen von Saussure's späterer Arbeit enthält, die noch schwieriger zu erklären sein dürsten. So z. B. fanden diese Physiker, dass 100 Vol. Sauerstoffgas von noch dazu lusthaltigem Wasser auf 60 Volume, 100 Vol. Stickgas aber nur auf 97 bis 98 Vol. reducirt wurden, was jedenfalls die Absorption des Sauerstoffgases in Bezug auf die des Stickgases sehr bedeutend größer giebt, als Saussure sie gefunden hat. - Es ist übrigens klar, dass Absorptionsversuche mit eingeschlossener atmosphärischer Luft nur dann für die vorliegende Frage entscheiden können, wenn man die über dem Wasser zurückbleibende Luft so lange durch neue Luft ersetzte, bis sie sich bei einer Analyse als von gleicher Zusammensetzung mit der freien Luft erwiese; und eben so nöthig ist es, dabei auf die Spannung der Wasserdämpfe Rücksicht zu nehmen, diese immer von der Spannkraft oder dem Druck des ganzen Gasgemenges abzuziehen.

Mit abgeschlossenen Gasgemengen, wenigstens wenn ihr Volum zu dem des Wassers nicht sehr groß ist, werden natürlich die Erscheinungen verwickelter, weil sich das Verhältniss der Gase, sowohl in Bezug auf die Volume als in Bezug auf die davon abhängigen Spannkräfte, durch die Absorption ändert. Diese Absorptionsversuche können, wie alle physikalischen Versuche mit Gasen, auf zweierlei Art angestellt werden, nämlich bei constantem Volum und unter constantem Druck.

Bei constantem Volum würde die Absorption geschehen, wenn man z. B. über der Quecksilberwanne eine Flasche, die an ihrem Halse mit einem Hahn versehen ist, mit einem Gase füllte, dann den Hahn verschlösse, an das Hahnstück, auf das zu dem Ende ein Schraubengewinde geschnitten sein muss, eine andere mit der absorbirenden Flüssigkeit gefüllte Flasche schröbe, hierauf den Hahn öffnete und das Gas mit der Flüssigkeit gehörig schüttelte. Bei einer solchen Vorrichtung kann das Gasvolum sicht nicht verändern; es ist nach der Absorption so groß wie vor derselben, aber nach der Absorption besitzt es eine geringere Spannkraft. Ist die Flüssigkeit von der Art, dass ein Volum derselben unter dem Druck der Atmosphäre, den wir gleich Eins annehmen wollen, 0,06 Volume von dem Gase absorbiren würde, so absorbirt sie auch jetzt noch dieselbe Volumenmenge; aber diese 0,06 Vol. stehen unter einem unbekannten Druck. Um diesen Druck zu ermitteln, und um also zu bestimmen, welchen Raum die absorbirten 0,06 Vol. unter dem Druck der Atmosphäre einnehmen würden, muss man erwägen, was es heifst, wenn man sagt, eine Flüssigkeit absorbire 0,06 Volume von einem Gase. Es kann natürlich nicht anders heißen, als dass es 0,06 Vol. Gas von gleicher Dichtigkeit mit dem Gasrückstande waren, die absorbirt wurden. Man denke sich also die absorbirten 0,06 Vol. nicht gleichmäßig in der Flüssigkeit vertheilt, sondern dicht unter deren Oberfläche einen Raum einnehmend, der dem Raum gleich ist, welchen eine gleiche Gewichtsmenge Gas in dem unabsorbirt gebliebenen Gasrückstande erfüllt *). Setzt man nun das Volum des zu absorbirenden Gases gleich Eins, so ist klar, dass die Wirkung der Absorption dieselbe gewesen sein wird, wie die einer Ausdehnung in dem Verhältniss 1: 1,06. Die Spannkraft des Gases, oder, was dasselbe ist, der Druck desselben auf die Flüssigkeit, wird also durch die Absorption im umgekehrten Verhältniss, nämlich in dem von 1,06 : 1, geschwächt worden sein, und die absorbirte Gasmenge, welche unter diesem schwächern Druck 0,06 einnahm, würde unter dem Druck der Atmosphäre, den wir gleich Eins setzten, nur 1 0,06 Vol., d. h. 0,0566 Vol., einnehmen. Allgemein würde sich dieser Satz folgendermaßen ausdrücken lassen. Es sei das Volum der absorbirenden Flüssigkeit = 1, das Volum des zu absorbirenden Gases = A unter dem Druck = 1, und das Volum der absorbirten Gasmenge = a; dann ist der Druck in dem Gefäße nach

^{*)} In Wirklichkeit füllt der absorbirte Antheil des Gases den ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raum. Das Verhältniss dieses Raumes zu dem Raume, welchen das absorbirte Gas unter dem auf dem Gasrückstande lastenden Druck einnehmen würde, und welchen eine gleiche Gewichtsmenge Gas in dem unabsorbirten Rückstande wirklich einnimmt, ist nach dem Henryschen Gesetze constant, wie groß oder klein auch der auf dem Gasrückstande lastende Druck sein mag. Denkt man sich den von der Flüssigkeit erfüllten Raum nun von dem absorbirten Gase eingenommen, so kann man also sagen, dass das Verhältniss zwischen der Dichtigkeit des absorbirten Gases und der des unabsorbirten Gases unter allen Drucken constant ist, wiewohl verschieden nach der Natur der Flüssigkeit und des Gases. Diese Auffassungsweise des Henry'schen Gesetzes kann in einigen Fällen von Nutzen sein.

der Absorption $= \frac{A}{A+a}$, und das unter diesem Druck absorbirte Gasvolum a nähme unter dem Druck = 1 das Volum $= \frac{A}{A+a}$ \cdot a ein. Versteht sich , dass die Temperatur immer unverändert bleibe; auch ist hier wie bei allen folgenden Betrachtungen angenommen, dass sich das Volumen der Flüssigkeit durch die Absorption des Gases nicht ändere.

Wir haben hier vorausgesetzt, das zu absorbirende Gas sei ein einfaches. Ist es ein Gasgemenge, auf welches die Flüssigkeit zu wirken hat, so stellt sich die Sache folgendermaßen: Das Gemenge bestehe aus drei Gasen, die für sich unter dem Druck = 1 beziehungsweise die Volume A, B, C einnehmen. Das Volum des Gemenges wird also seyn = A+B+C, und wenn dieses unter dem Druck = 1 steht, werden die einzelnen Gase respective unter dem Drucke: $\frac{A}{A+B+C}$, $\frac{B}{A+B+C}$, $\frac{C}{A+B+C}$, stehen. Es seien nun die Volumenmengen, welche die Flüssigkeit in dem Gefäße von constantem Rauminhalt von diesen Gasen verschluckt, respective a, b, c. Jedes der Gase nimmt vor der Absorption in dem Gemenge das Volum A+B+C ein. Nach der Absorption erfüllt zwar der unabsorbirte Theil eines jeden Gases noch dasselbe Volum, aber seine Spannkraft ist geschwächt, in demselben Verhältniss, wie wenn eine Ausdehnung stattgefunden hätte, vom Volum A+B+C zu respective dem Volum A+B+C+a, A+B+C+b, A+B+C+c. Die Spannkraft oder der Druck der einzelnen Gase wird also nach der Absorption sein:

 $\frac{A}{A+B+C}$, $\frac{A+B+C}{A+B+C+a}$, $\frac{B}{A+B+C}$, $\frac{A+B+C}{A+B+C+b}$, $\frac{C}{A+B+C}$, $\frac{A+B+C}{A+B+C+c}$

das heifst

$$\frac{A}{A+B+C+a}$$
, $\frac{B}{A+B+C+b}$, $\frac{C}{A+B+C+c}$

Die Volume a, b, c, welche respective unter diesen Drucken von den drei Gasen absorbirt wurden, werden also unter dem Druck = 1, d. h. unter dem Druck der Atmosphäre, verringert auf

$$\frac{A}{A+B+C+a}$$
, a , $\frac{B}{A+B+C+b}$, b , $\frac{C}{A+B+C+c}$, c

Diese Volume werden demnach respective die drei absorbirten Gasmengen einnehmen, wenn man sie aus der Flüssigkeit entwickelt und einzeln unter den Druck der Atmosphäre versetzt. Es sind keine Versuche vorhanden, woran man den Grad der Richtigkeit dieser Betrachtungen prüfen könnte. Es ist indess leicht zu ersehen, dass sich Versuche dieser Art auch mit einer gewöhnlichen graduirten Absorptionsröhre anstellen lassen, sobald man die Röhre nach geschehener Absorption so weit aus dem Quecksilber zieht, dass das rückständige Gas ein gleiches Volum einnimmt, wie das ursprüngliche vor der Absorption. Die Höhe, bis zu der hiebei der innere Quecksilberspiegel über den äufsern steigt, giebt die Verminderung des Gesammtdrucks des Gemenges, ist also gleich:

 $1 - \left\{ \frac{A}{A+B+C+a} + \frac{B}{A+B+C+b} + \frac{C}{A+B+C+c} \right\}$

im Fall die Temperatur immer dieselbe ist, und man absieht von der

Spannkraft des Dampfs der absorbirenden Flüssigkeit, welche Spannkraft übrigens, in der Länge einer Quecksilbersäule ausgedrückt, dem beobachteten Höhenunterschiede zwischen dem innern und äußern Quecksilberspiegel hinzugefügt werden muss. - Die zweite Art der Anstellung von Absorptionsversuchen mit abgeschlossenen Gasen ist die unter constantem Druck, d. h. bei denen der Druck des Gases oder, wenn man mit einem Gasgemenge arbeitet, der Gesammtdruck dieses Gemenges vor und nach der Absorption derselbe ist. Dies bewirkt man mit der Absorptionsröhre, wenn man sie nach vollendeter Absorption so weit senkt, dass der innere Quecksilberspiegel wiederum denselben Stand gegen den äußern Spiegel wie vor der Absorption einnimmt. Arbeitet man mit einem Gasgemenge und analysirt den Rückstand desselben, um die nicht absorbirte Menge von jedem Gase zu bestimmen, so muss natürlich jedes dieser Gase unter demselben Druck gemessen werden, unter dem das Gemenge nach der Absorption, oder, was hier gleich ist, vor derselben stand. Auf diese Weise sind die Versuche von Saussure angestellt, welche bereits S. 30 angeführt wurden, und welche hier mit der Theorie verglichen werden sollen.

Gesetzt, das Gemenge bestehe aus zwei Gasen, die für sich unter dem Drucke der Atmosphäre, den wir immer = 1 nehmen, respective die Volume A und B erfüllen. Das Volum des Gemenges ist also A+B, und der Druck, welchen in dem Gemenge die beiden Gase vor der Absorption erleiden, wird respective sein: $\frac{A}{A+B}$, $\frac{B}{A+B}$. Beträgt nun der absorbirte Theil der Gase, unter dem Druck = 1 gemessen, respective α und β , so ist nach der Absorption das Volum des ersten Gases $A-\alpha$, das des zweiten $B-\beta$ und das des Gemenges $A-\alpha+B-\beta$, jedes dieser Volume unter dem Druck = 1 gedacht, und das Volum der absorbirenden Flüssigkeit dabei ebenfalls = 1 genommen. Nach der Absorption wird also das eine Gas den Druck $\frac{A-a}{A-a+B-\beta}$ und das andere dem Druck $\frac{B-\beta}{A-a+B-\beta}$ erleiden. Um die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen, muss man berechnen, welche Größe die bei dem Versuch unter dem Druck = 1 gemessenen Volume α und β unter demselben Druck, unter welchem sie absorbirt werden, d. h. unter respective dem Druck $\frac{A-a}{A-a+B-\beta}$ und $\frac{B-\beta}{A-a+B-\beta}$ gehabt haben würden. Diese Größen, welche mit α und β bezeichnet sein mögen und durch die frühere Tafel gegeben sind, finden sich durch die Proportionen:

$$a: \alpha = 1: \frac{A-\alpha}{A-\alpha+B-\beta}; \ b: \beta = 1: \frac{B-\beta}{A-\alpha+B-\beta}$$

woraus man hat:

$$a = \alpha \left(\frac{A - \alpha + B - \beta}{A - \alpha} \right)$$
 and $b = \beta \left(\frac{A - \alpha + B - \beta}{B - \beta} \right)$

Da A und B, α und β durch die Beobachtung gegeben sind, so lässt sich aus diesen Gleichungen der Werth von α und b leicht berechnen, und dann mit dem für jedes Gas einzeln durch Versuche gefundenen vergleichen.

Der erste der drei Versuche von Saussure, welche auf S. 30 angeführt sind, wurde mit einem Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoffgas angestellt. Für die Kohlensäure war $A=2,17,\,\alpha=0,44$, für das Wasserstoffgas $B=2,17,\,\beta=0,035$. Dies giebt, den obigen Gleichungen zufolge: für die Kohlensäure a=0,983, für die des Wasserstoffgases b=0,0639. Die directen Versuche, wie man aus der Tafel S. 29 und 30 ersehen kann, geben $a=1,06,\,b=0,046$.

Beim zweiten Versuch war für die Kohlensäure A=1,95, $\alpha=0,471$; für das Sauerstoffgas B=1,95, $\beta=0,05$. Dies giebt für die Kohlensäure a=1,076, für das Sauerstoffgas b=0,0889, während nach directem Versuch b=0,065 ist.

Beim dritten Versuch ist für die Kohlensäure A=178,8 und $\alpha=0,439$, für das Stickgas B=178,8 und $\beta=0,033$. Dies giebt für die Kohlensäure a=1,01 und für das Stickgas b=0,05836, während die unmittelbare Beobachtung für dieses Gas b=0,042 gegeben hat.

Man sieht, dass für die Kohlensäure die berechneten Werthe von a ziemlich nahe mit dem Ergebniss des unmittelbaren Versuchs = 1,06 übereinstimmen, dass aber bei den wenig verschluckbaren Gasen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die Absorption in dem Gemenge immer größer aussiel, als Saussure sie bei diesen Gasen im isolirten Zustande gefunden hat. Wenn man aber die Kleinheit dieser Absorption bedenkt, und zugleich erwägt, wie viele Fehler bei dem Absorptionsversuche und bei der nachherigen Analyse des Gasrückstandes möglich sind, so ist schwer zu entscheiden, ob diese Versuche, wegen der genannten Abweichungen, gegen die Daltonsche Theorie sprechen. Dalt on selbst ist vielmehr der Meinung, dass seine Theorie durch obige Versuche bestätigt werde, aber er berechnet dieselben auf eine Weise, bei der die Abweichungen weniger hervortreten können *). Statt nämlich a und b zu suchen, nimmt er dafür die von Saussure gegebenen Werthe, berechnet nach ihnen α und β durch die Gleichungen:

 $\alpha = a \left(\frac{A - \alpha}{A - \alpha + B - \beta} \right); \ \beta = b \left(\frac{B - \beta}{A - \alpha + B - \beta} \right),$

welche die umgekehrten der vorhin aufgestellten sind, und addirt die so gefundenen Werthe von α und β respective zu den beobachteten Gasrückständen $A-\alpha$ und $B-\beta$, wodurch man denn natürlich die zum Versuche angewandten Volume A und B wieder erhalten muss, sobald die Daltonsche Theorie richtig ist. Der Unterschied zwischen den auf diese Weise berechneten und den wirklichen Werthen von A und B ist allerdings nur gering; allein man muss auch erwägen, dass dabei α wie β durch einen Ansdruck bestimmt werden, in dem diese Größen selbst noch enthalten sind, was wohl nicht gebilligt werden kann. Will man α und β theoretisch bestimmen, um ihre Werthe mit den beobachteten zu vergleichen, so muss man für diese Größen Ausdrücke suchen, die nur aus A, B, α und b zusammengesetzt sind. Dahin gelangt man mittelst der obigen Gleichungen durch Elimination. Man findet dadurch:

$$\begin{array}{l} (b-a) \, \alpha^2 + (aA + aB + aa - ab) \, \alpha - aaA = 0 \\ (a-b) \, \beta^2 + (bA + bB + bb - ab) \, \beta - bbA = 0 \end{array}$$

Gleichungen des zweiten Grades, welche also für a wie für \beta zwei Werthe geben. Die bisherigen Versuche sind indess wohl nicht genau

[&]quot;) Thomson's Annals of Philosophy. Vol. VII, p. 215.

genug, als dass es sich der Mühe lohnen sollte, α und β nach einer so weitläustigen Rechnung zu bestimmen. Im Fall $b \equiv a$ wäre, geben übrigens diese Gleichungen:

 $\alpha = a \cdot \frac{A}{A+B}, \ \beta = a \cdot \frac{B}{A+B}$

Nach der Daltonschen Theorie lässt sich auch leicht a priori bestimmen, wie groß die Volumensverringerung eines Gasgemenges in Folge der Absorption unter constantem Druck sein wird, sobald man nur die Absorptionsfähigkeit der einzelnen Gase und ihr Volumen in dem Gemenge vor der Absorption kennt. Es sei vor der Absorption das Volum des einen Gases = A, das des andern = B, das des Gemenges = A + B, jedes dieses Volume unter dem Drucke = 1genommen. Ferner sei das Volum der absorbirenden Flüssigkeit = 1, das unter irgend einem Druck von dem ersten Gase absorbirte Volum =a und das von dem zweiten =b. Endlich heiße X das Volum des Gasgemenges nach der Absorption, ebenfalls unter dem Drucke Eins. Vor der Absorption füllen beide Gase den Raum A+B aus, das eine unter dem Druck $\frac{A}{A+B}$, das andere unter dem Druck $\frac{B}{A+B}$. Nach der Absorption erfüllt das erstere den Raum X+a, das letztere den Raum X+b, weil man nämlich sich denken kann, die absorbirten Volume a und b nehmen in der Flüssigkeit denselben Raum ein, welchen eine gleiche Masse respective von jedem Gase nach der Absorption über der Flüssigkeit einnimmt. Die Aenderung der Spannkraft wird also sein bei dem einen Gase $=\frac{A+B}{X+a}$, bei dem andern $\frac{A+B}{X+b}$; nun hatte vor der Absorption das erste Gas die Spannkraft $\frac{A}{A+B}$, das zweite die $\frac{B}{A+B}$ folglich ist nach der Absorption in dem Gemenge die Spannkraft bei dem ersten Gase $\frac{A}{A+B} \cdot \frac{A+B}{X+a} = \frac{A}{X+a}$ und bei dem letzten $\frac{B}{A+B} \cdot \frac{A+B}{X+a}$ $=\frac{1}{X+b}$. Die Summe dieser beiden Spannkräfte soll wieder dem ursprünglichen Drucke Eins gleich seyn; mithin hat man:

 $_{X+a}^{A} + \frac{_B}{_{X+b}} = 1$

Hierans findet

 $X^2 - [(A+B) - (a+b)]X - Ab - Ba + ab = 0$ oder X =

 $1/2 \left[(A+B-(a+b)) \right] \pm \sqrt{(A+B)^2 + (a-b)^2 + 2(A-B)(b-a)}$ worin nur der positive Werth von X gilt, weil $\frac{A}{X+a}$ und $\frac{B}{X+b}$ der Natur der Sache gemäß immer beide positiv sind. Ist hiedurch X oder das Volum des Gemenges nach der Absorption unter dem Drucke Eins gefunden, so hat man auch die Werthe der Spannkräfte $\frac{A}{X+a}$ und $\frac{B}{X+b}$, so wie auch die Volume, welche die absorbirten Antheile beider Gase unter dem Drucke Eins einnehmen würden, und welche respective sind: $\frac{a \cdot A}{X+a}$ und $\frac{b \cdot B}{X+b}$. Dies sind dieselben Größen, welche früher mit α und β bezeichnet wurden. Im Fall die beiden Gase gleich verschluckbar sind,

also $a-b\equiv 0$ ist, wird in dem Werth von X die Wurzelgröße =A+B, und der Werth von X selbst =A+B-a. Die Werthe von $\frac{a\cdot A}{X+a}$ oder α und $\frac{b\cdot B}{X+b}$ oder β werden dann, wie vorhin, respective: $a\cdot \frac{A}{A+B}$ und $a\cdot \frac{B}{A+B}$.

Es verdient hier noch bemerkt zu werden, wiewohl es sich bei einigem Nachdenken und besser noch aus der aufmerksamen Betrachtung der Formeln von selbst ergiebt, dass die Absorption gemengter Gase in einem abgeschlossenen Raum nicht von dem Verhältniss ihrer Menge zu einander, sondern von dem Verhältniss der Menge eines jeden zu der Menge der Flüssigkeit abhängt. Sowohl die relative als absolute Menge des von jedem Gase Absorbirten wird geändert, wenn man das Volum des Gemenges zu dem der Flüssigkeit ändert. So z. B. wird die Kohlensäure, wenn sie auch immer zu gleichen Raumtheilen mit Stickgas gemengt ist, in größerer Menge aufgenommen, wenn man zwei Volume des Gemenges, als wenn man ein Volum desselben mit einem Volume der Flüssigkeit schüttelt.

Bisher war nur von der gleichzeitigen Absorption zweier oder mehrer Gase die Rede, man kann aber auch, wie schon erwähnt, die Flüssigkeit erst mit einem Gase sättigen und darauf in das andere Gas versetzen. Dann findet ein Austausch statt. Das bereits absorbirte Gas, indem es, nach Daltons Ansicht, keinen Druck von dem anderen Gase erleidet, wird, wie in einem leeren Raum, aus der Flüssigkeit entweichen, bis der rückständige Theil der Spannkraft des entwichenen Theils entspricht; das andere Gas dagegen wird von der Flüssigkeit, wie wenn sie gasleer wäre, nach den vorhin entwickelten Gesetzen aufgenommen. Um genau zu bestimmen, wie viel von dem einen Gase entweicht und wie viel von dem andern absorbirt wird, muss man auch hier die beiden Fälle des constanten Volums und des constanten Drucks unterscheiden.

Der erste Fall würde sich verwirklichen, wenn man in die über der Wanne mit Quecksilber gefüllte Absorptionsröhre erst das zu absorbirende Gasvolum brächte, dann die unter einem gewissen Druck mit dem andern Gase gesättigte Flüssigkeit hinzufügte, und nun die Röhre so weit höbe oder senkte, bis das nach der Absorption zurückbleibende Gasgemenge denselben Raum wie das anfänglich hineingebrachte Gas einnähme. Der Stand des Quecksilberspiegels in und neben der Röhre, verglichen mit dem vor der Einführung der Flüssigkeit, würde zugleich die in Folge des Austausches eingetretenen Aenderungen der Spannkraft zu erkennen geben, sobald man von der zuletzt beobachteten Niveaudifferenz diejenige abzöge, welche von der Spannkraft des aus der Flüssigkeit entwickelten Dampfes herrührte.

Es sei nun das Volum der mit dem einen Gase gesättigten Flüssigkeit $\equiv 1$ und das von ihr absorbirte Gasvolum $\equiv a$. Der Einfachheit wegen werde angenommen, die Absorption sei unter dem Druck der Atmosphäre, d. h. unter dem Druck $\equiv 1$, geschehen. Ferner sei das Volum des zu absorbirenden Gases, das ebenfalls unter dem Drucke Eins stehen mag, $\equiv B$, und der Theil von ihm, der unter irgend einem Druck von der Flüssigkeit absorbirt wird, heilse b. Nun denke man sich, das absorbirte Gasvolum a nehme in der Flüssigkeit denselben Raum ein, welchen es vorhin unter dem Drucke Eins eingenommen hat. Jetzt

soll es auch den Raum B des zweiten Gases erfüllen; es muss sich also in dem Verhältniss a:B+a ausdehnen. Dadurch wird seine Spannkraft, die ursprünglich dem Drucke Eins gleich war, auf $\frac{a}{B+a}$ herabkommer. Was die Flüssigkeit von diesem Gase behält, nimmt zwar unter dem Druck $\frac{a}{B+a}$ auch noch das Volum a ein; aber unter den Druck Eins versetzt füllt es nur den Raum $a \cdot \frac{a}{B+a}$. Das entwichene Gasvolum würde also, unter dem Drucke Eins, den Raum $a - a \cdot \frac{a}{B+a}$ d. h. $a \cdot \frac{B}{B+a}$ einnehmen. Von dem andern Gase absorbirt die Flüssigkeit das Volum b, und dadurch wird die Spannkraft der rückständigen Menge dieses Gases geschwächt. Denkt man sich das absorbirte Volum b in der Flüssigkeit denselben Raum einnehmend, welchen es ohne die Flüssigkeit unter diesem geschwächten Druck einnehmen würde, so ist klar, dass durch die Absorption das Volum B sich zu dem B+b vergrößern, und die Spannkraft dieses Gases von 1 auf $\frac{B}{B+b}$ verringern muss. Das absorbirte Volum b, unter dem Druck Eins gemessen, wird also nur den Raum $b \cdot \frac{B}{B+a}$ einnehmen. Da nun ferner der entwichene Theil des ersten Gases die Spannkraft $\frac{a}{B+a}$, und der Rückstand des neu absorbirten Gases die Spannkraft $\frac{B}{B+b}$ besitzt, so hat das Gemeng von beiden, welches nach vollendetem Austausch den unveränderlichen Raum B über der Flüssigkeit ausfüllt, die Spannkraft:

 $\frac{a}{B+a} + \frac{B}{B+b}$

welche, wie man sieht, nur dann gleich Eins, d. h. gleich der anfänglichen Spannkraft des Gasvolums B sein kann, wenn a = b ist, oder beide Gase gleich absorptionsfähig sind. Ist z. B. die Flüssigkeit unter dem Drucke Eins mit Kohlensäure gesättigt, und wird darauf in Stickgas von der Spannkraft Eins gebracht, so hat man a = 1,06 und b = 0,042; ist ferner das Volum der Flüssigkeit, welche Wasser sein mag, = 1, und das des Stickgases = 3, so besitzt nach vollendetem Austausch das über dem Wasser gebildete Gemeng von Kohlensäure und Stickgas die Spannkraft:

$$\frac{1,06}{3+1,06} + \frac{3}{3+0,042} = 0,261 + 0,986 = 1,247.$$

welche also die ursprüngliche des Stickgases um 0,247 übertrifft.

Der zweite Fall, nämlich der, wo das nach dem Austausch über der Flüssigkeit befindliche Gasgemenge unter demselben Druck wie ursprünglich das neu zu absorbirende Gas stehen soll, ist nothwendig mit einer Volumensänderung verknüpft. Es heiße das Volum des nach dem Austausch entstandenen Gasgemenges, unter dem constanten Druck Eins genommen, X, und die Größen a, B, b mögen dieselbe Bedeutung haben, wie vorhin. Die Wirkung der partiellen Entweichung des Gasvolums a ist gleich einer Ausdehnung in dem Verhältniss a:a+X; die Spannkraft des entwichenen Theils dieses Gases ist also $\frac{a}{a+X}$; die Spannkraft des andern Gases ist aus denselben Gründen, welche in den vorherge-

henden Beispielen erläutert wurden, nach dem Austausch $=\frac{B}{X+b}$. Die Summe beider Spannkräfte soll wieder dem ursprünglichen Drucke Eins gleich sein; folglich hat man:

 $\frac{a}{X+a} + \frac{B}{X+b} = 1$

und hieraus X oder das Volum des nach dem Austausche über der Flüssigkeit befindlichen Gasgemenges unter dem Drucke Eins:

 $\frac{1}{2}[B-b+\sqrt{4aB-(B-b)^2}]$

wo wiederum nur der Werth von X gilt, welcher die Spannkräfte $\frac{a}{X+a}$ und $\frac{B}{X+b}$ positiv macht.

Bei allen bisherigen Betrachtungen ist übrigens, was nicht übersehen werden muss, der Einfachheit wegen die Annahme gemacht, dass das Volum der Flüssigkeit durch die Absorption der Gase nicht geändert werde. In wie weit diese Annahme zulässig sei, wird man weiterhin ersehen.

Noch bleibt ein Fall von Absorption zu betrachten übrig, der beachtet zu werden verdient, weil er geeignet ist, über die Richtigkeit der Daltonschen Theorie zu entscheiden. Es ist nämlich der, wo man die Flüssigkeit, z. B. Wasser, in einem unausdehnbar verschlossenen Gefäße mit einem Gase, z. B. mit Sauerstoffgas, sättigt, und darauf, ohne den unabsorbirten Theil dieses Gases fortzuschaffen, ein anderes Gas, z. B. Kohlensäure, durch eine Compressionspumpe in das Gefäß einzwängt. Nach Daltons Ansicht wird dadurch der Druck auf das Sauerstoffgas, den absorbirten wie den unabsorbirten Theil desselben, nicht verändert; auch übt, nach ihm, die Kohlensäure keinen sonstigen Einfluss auf die Absorption dieses Gases aus, sondern wird gemäß dem Henry'schen Gesetze verschluckt, wie wenn sie allein, ohne das Sauerstoffgas, zugegen wäre. Wenn die Daltonsche Theorie richtig ist, darf also beim Einpumpen der Kohlensäure weder Sauerstoffgas aus der Flüssigkeit entweichen, noch mehr desselben von ihr aufgenommen werden *). Nun aber führt Pictet als eine in Genf bei Bereitung von Sauerwasser gemachte Erfahrung an, dass die ersten Portionen Kohlensäure, welche man in das Wasser pumpe, die in demselben befindliche Luft austrieben, weshalb man denn, bevor man dem Wasser mehr Kohlensäure zuführe, nach dem ersten Einpumpen das über dem Wasser in dem Gefäß vorhandene Gas entweichen lasse **). Ist die Beobachtung richtig, so würde sie allerdings gegen Dalton sprechen.

Wir haben die Daltonsche Theorie hier ausführlich entwickelt, weil sie nicht selten missverstanden und als unhaltbar bezeichnet worden ist in Fällen, wo sie wirklich von den Thatsachen bestätigt wird. Man muss überdies nicht vergessen, dass diese Theorie höchstens nur für alle diejenigen Gase gültig sein kann, für welche sich das Henry'sche Gesetz bewährt, und dass bei ihr, wie auch schon mehrmals erwähnt, von aller

O) So wenig, wie sich, nach derselben Theorie, Wasserdampf aus feuchter Luft niederschlagen darf, wenn zu ihr trockne Luft eingepumpt wird.

⁶⁰⁾ Gilberts Annalen. Bd. XXVIII, S. 414.

Temperaturveränderung abgesehen ist. Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so werden wir diesen in dem folgenden Abschnitt beleuchten.

4) Einfluss der Temperatur. Wie die Temperatur bei Flüssigkeiten auf die Absorption der Gase einwirkt, ist noch nicht nach allen Seiten hin gehörig ermittelt. Dalton füllte eine unten verschlossene Glasröhre zur Hälfte mit lufthaltigem Wasser, schmolz sie darauf oben zu, und tauchte sie nun abwechselnd in eiskaltes und in siedendheißes Wasser. Nie sah er dabei Luft aus dem Wasser entweichen, weder bei der Erwärmung noch bei der Erkältung, und so schloss er, die Temperatur an sich habe keinen Einfluss auf die Absorption. Klar ist, dass hier die nicht absorbirte Luft bei der Erwärmung an Spannkraft gewinnen, bei der Erkältung an derselben verlieren, folglich auf das Wasser und die darin enthaltene Luft im ersten Fall einen wachsenden, im letztern einen abnehmenden Druck ausüben musste. Daltons sinnreicher Versuch sagt also nur so viel, dass der Betrag der Absorption durch eine Temperaturveränderung nicht geändert wird, wenn der Druck auf das absorbirte Gas in demselben Verhältniss zu oder abnimmt, wie die Spannkraft dieses Gases, falls es sich in einem abgeschlossenen, nicht ausdehnbaren Gesässe befunden hätte, bei gleicher Temperaturveränderung zu- oder abgenommen haben würde. Genau genommen ist hier die Zunahme des Drucks bei der Erwärmung etwas größer und die Abnahme desselben bei der Erkältung etwas geringer, als eben angegeben wurde, weil das Volumen des unverschluckten Gases nicht ganz unverändert bleibt, sondern, wegen des Uebergewichts der Ausdehnung des Wassers über die des Glases, bei steigender Temperatur verringert, bei sinkender vergrößert wird, und zwar in desto stärkerem Verhältniss, je höher die Temperatur, je größer deren Veränderung und je beträchtlicher das Volum des Wassers gegen das des nicht absorbirten Gases ist, Da indess die Volumänderungen des Wassers und des Glases nur gering sind, sie noch dazu einander entgegenwirken, so kann man von ihnen absehen, und ohne merklichen Fehler annehmen, dass die Spannkraft der nicht absorbirten Luft bei dem obigen Versuche wächst und abnimmt, wie in einem Gefälse von unveränderlicher Größe. Es lässt sich dann mit einiger Wahrscheinlichkeit aus dem Dalton'schen Versuche folgern, dass die Gewichtsmenge, in welcher die minder verschluckbaren Gase unter einem und demselben Druck von einer bestimmten Gewichtsmenge einer Flüssigkeit absorbirt werden, mit steigender Temperatur ab- und mit sinkender zunimmt, und zwar gleichförmig, in gleichem Verhältniss, wie unter denselben Umständen die Dich-

47

tigkeit der Gase vermindert oder vergrößert wird, oder mit andern Worten, dass das Volum, welches ein und dieselbe Gewichtsmenge einer Flüssigkeit unter constantem Druck von solchen Gasen aufnimmt, bei allen Temperaturen gleich ist. 1000 Gewichtstheile (nicht Raumtheile) Wasser, welche bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand 13,75 Gewichtstheile von einem solchen Gase aufnähmen, würden hiernach bei 100° C. und unter demselben Druck nur 10,00 Gewichtstheile desselben absorbiren; das Volum der 10 Gewichtstheile bei 100° C. ist aber gleich dem Volum der 13,75 Gewichtstheile bei 0° C.; das absorbirte Gasvolum würde also an sich seine Größe nicht ändern, nur in seinem Verhältniss zum Volum

der Flüssigkeit, welches durch die Temperatur verändert wird.

Genaue Versuche, nach welchen man den eben genannten Satz prüfen könnte, sind nicht vorhanden. Zwar hat Henry einige dergleichen angestellt, allein sie sind so mangelhaft, dass sie hier nichts entscheiden können. Wir wollen hier nur bemerken, dass Henry eine viel stärkere Verminderung der Absorption mit Zunahme der Temperatur fand, als obiger Satz zulässt. 100 Maass Wasser, die bei 120,8 C. 108 Maasse kohlensaures Gas absorbirt hatten, verschluckten bei 43°,4 C. nur 60 Maass, wenn 200 Maass Gas angewandt waren, und gar nur 45, wenn er 100 Maass Gas mit dem Wasser in Berührung gesetzt hatte. Diese ungleiche Absorption nach Maassgabe der Menge des mit dem Wasser in Berührung gebrachten Gases zieht sich durch die ganze Versuchsreihe hindurch, und lässt schon vorweg vermuthen, dass die Kohlensäure oder das Wasser nicht luftfrei waren, denn nach Daltons Theorie hat bei einem einzigen Gase die Größe des Rückstandes keinen Einfluss, sobald der Druck auf diesen Gasrückstand nur constant bleibt. Wirklich giebt auch Henry an, dass sein Gas oder Wasser lufthaltig war, und zwar, wie es seheint, bei jedem Versuche in einem andern Verhältniss, allein die Menge dieser beigemischten Luft ermittelte er nur bei zwei Versuchen, bei denen eine gleiche Temperatur herrschte; die bei ungleichen Temperaturen angestellten Versuche, bei denen gerade diese Bestimmung nöthig gewesen wäre, sind daher nicht zu berichtigen, folglich ohne allen Werth. Ferner scheint zwar Henry durch Regulirung der seitwärts mit dem Absorptionsgefäls verbundenen Quecksilbersäule den Druck auf den Gasrückstand constant erhalten zu haben; allein es muss dabei erwägt werden, dass die Höhe der Quecksilbersäule in dem Seitenrohr nicht unmittelbar den Druck angab, welchen die Kohlensäure in dem Gasrückstand erlitt. Auf das Quecksilber wirkte, abgesehen von der beigemengten Luft, auch noch die Spannkraft des Wasserdampfs, welche bei der Temperatur 43°,4 C. etwa 1/15 des Drucks der Atmosphäre beträgt. Wenn also die Höhe der Quecksilbersäule, nach Reduction auf 0° C., 0,76 Meter betrug, so erlitt die Kohlensäure, abgesehen von der ihr beigemengten Luft, nur 14/15 dieses Drucks, oder den Druck von etwa 0,708 Metern. Auf letzteren Druck kommt es aber allein an, wenn man durch solche Versuche den Daltonschen Satz prüfen will. Die Henry'schen Versuche würden übrigens Einiges von ihrer Abweichung verlieren, wenn die 60 oder 45 Volume Kohlensäure, welche das Wasser bei 43°,4 absorbirte, nicht bei dieser Temperatur, sondern bei 20°,8, der ursprünglichen Temperatur, gemessen worden sein sollten. Es ist darüber in dem Henry'schen Aufsatz (Gilb. Annal, Bd. 20, S. 147) nichts gesagt.

Sieden der Flüssigkeit. Der aus dem Daltonschen Versuche abgeleitete Satz gilt begreiflicherweise nur für Versuche mit abgesperrten Gefälsen, in denen der Druck auf den Gasrückstand durch Regulirung der Sperrslüssigkeit constant erhalten wird. Oeffnet man ein solches Gefäls, so wird der unverschluckte Theil des Gases, auch wenn der innere Druck nicht größer war als der äußere der Atmosphäre, sich in die freie Lust verbreiten, und der absorbirte Theil wird ihm nach und nach darin folgen. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird diese Entweichung geschehen, bis sie endlich, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt, ihr Maximum erreicht. Macht das absorbirte Gas keinen Bestandtheil der atmosphärischen Luft aus, so ist leicht einzusehen, dass es nach Daltons Ansicht beim Siedpunct, wie überhaupt, nur langsamer, bei jeder Temperatur vollständig aus der Flüssigkeit entweichen muss, weil es eben in einem offenen Gefälse gar keinen Druck erleidet. Ist das absorbirte Gas aber eins von denen, die schon in der Atmosphäre enthalten sind, oder ist es geradezu die atmosphärische Luft, so scheint es, als müsste nach dieser Theorie auch beim Sieden der Flüssigkeit ein bedeutender Theil des Absorbirten darin zurckbleiben, z. B. im lufthaltigen Wasser etwa 3/11 der Luft, die dasselbe bei 00 C. absorbirt hatte. Allein Dalton erwiedert dagegen, und wie es scheint mit Recht, dass beim Sieden der obere Theil des Gefässes ganz mit dem Dampf der Flüssigkeit, z. B. mit Wasserdampf, erfüllt sei, welcher für die gemeine Lust, so gut wie für jedes andere Gas, als leerer Raum wirke, zumal er durch seine stete Erneuerung das in ihn eingedrungene Gas unaufhörlich fortführe.

Das Sieden wirkt also auf eine mit Gas beladene Flüssigkeit wie das Auspumpen unter der Glocke der Luftpumpe, nur stärker als letzteres Mittel. Allein auch das Sieden muss sehr lange fortgesetzt werden, wenn man dadurch die letzte Spur des Gases austreiben will; ja einige Physiker, z. B. Priestley, Pearson und, wie schon S. 27 bemerkt, selbst Saussure behaupten, man könne nicht einmal die wenig verschluckbare atmosphärische Luft auf diese Weise vollständig aus dem Wasser entfernen. Hiernach scheint es, dass, wenn der größte Theil eines solchen Gases durch Sieden oder Auspumpen verjagt worden ist, der rückständige Theil mit der Flüssigkeit als Ganzes verdampfe, wie es ganz entschieden bei den reichlich verschluckbaren Gasen der Fall ist. Es ist indess noch nicht versucht, ob sich nicht solche Gase, wie Luft, Kohlensäure u. s. w., vollständig austreiben lassen, wenn man während des Siedens einen unlöslichen Körper von eckiger oder spitzer Gestalt, z. B. einen feinen, knäulförmig aufgerollten Platindraht, in die Flüssigkeit bringt, wodurch sonst das Sieden und jede Gasentwicklung befördert wird. Dalton empfiehlt übrigens als Mittel, das Wasser vollständig von gemeiner Luft zu befreien, die Hineintreibung von Wasserstoffgas in dasselbe, wodurch man es freilich beladen mit diesem Gase erhält.

Das bisher Gesagte bezog sich auf die Gase, welche, wie die gemeine Luft und die Kohlensäure, nur in geringer Menge von Wasser und andern indifferenten Flüssigkeiten aufgenommen werden. Was die reichlicher verschluckbaren Gase betrifft, so verhalten sie sich zwar hinsichtlich des Einflusses, den die Temperatur auf ihre Absorption ausübt, im Allgemeinen eben so; doch treten noch einige Umstände hinzu oder deutlicher auf, welche eine besondere Betrachtung, und mehr noch eine

fernere gründliche Untersuchung verdienen.

Vom Ammoniak gase weiß man, dass es in der Wärme bedeutend weniger als in der Kälte vom Wasser verschluckt wird, und nach Thomsons Angabe soll es sich schon durch eine anhaltende Erwärmung von 55° C. vollständig aus dem Wasser entfernen lassen. Damit im Zusammenhange steht auch, dass eine wässerige Auflösung des Ammoniakgases in dem Maaße bei höherer Temperatur siedet, als der Gasgehalt geringer ist. Dalton hat über den Siedpunct und den zugehörigen Gasgehalt einer solchen Lösung (letzteren ausgedrückt in Gewichtsprocenten der Lösung) folgende Tafel gegeben:

An	nmoniakgehalt	Siedpunct	Ammoniakgehalt	Siedpunct	Ammoniakgehalt	Siedpunct
11	35,3	- 4°C.	22,2	+30°C.	10,5	+63°C.
	32,6	+ 3,5	19,8	37	8,3	70
	29,9	10	17,4	44	6,2	79
	27,3	17	15,1	50	4,1	87
	24,7	23	12,8	57	2,0	92

Die Siedpuncte sind unter dem gewöhnlichen Lustdruck beobachtet; wie sich dieselben und die zugehörigen Gasgehalte mit dem Lustdruck ändern, ist noch nicht untersucht, doch lässt sich schon aus diesen Angaben schließen, dass eine bei irgend einer Temperatur gesättigte Ammoniaklösung, wenn sie unter demselben Lustdruck stärker erwärmt wird, Gas verliert.

Anders verhält es sich mit dem Chlorwasserstoffgase. Unter allen Lösungen dieses Gases in Wasser besitzt diejenige, welche 19 Gewichtsprocente Gas enthält, den höchsten Siedpunct, nämlich 110° C., und dieser bleibt bei fortgesetztem Sieden unverändert, indem die Flüssigkeit als Ganzes verdampft. Ist der Gasgehalt größer oder geringer, so kommt die Flüssigkeit nicht nur bei einer niederen Temperatur zum Sieden, sondern diese Temperatur steigt auch, wenn man das Sieden unterhält, allmälig wieder auf jenen festen Punct von 110° C., indem der davongehende Dampf im ersten Fall reicher und im letzten ärmer an Chlorwasserstoffgas ist, als die zurückbleibende Flüssigkeit. Dalton, der diese interessante Erscheinung zuerst näher untersucht, hat darüber eine Tafel gegeben, die wir, weil sie einen lehrreichen Ueberblick gewährt, hier mittheilen wollen, wiewohl sie hinsichtlich des höchsten Siedpuncts von dem oben angeführten abweicht, und auch sonst in dem Gasgehalt nicht ganz richtig seyn dürfte. Der Gasgehalt ist in Gewichtsprocenten der Lösung angegeben.

Chlorwasser- stoffgehalt	Siedpunct	Chlorwasser- stoffgehalt	Siedpunct	Chlorwasser- stoffgehalt	Siedpunct
34,1	+49° C.	23,3	+103°C.	11,2	+107°C.
31,2	65	21,8	105	8,65	105
28,8	76	29,6	109	6,94	104
26,6	87	16,1	111	3,53	102
24,9	100	13,2	109	1,81	101

Man sieht hieraus, dass jedem Siedpunct, der zwischen 100° C (dem Siedpuncte des reinen Wassers) und 111° C. liegt, zwei verschiedene Gasgehalte der Lösung entsprechen. Da nun der Siedpunct einer Flüssigkeit diejenige Temperatur ist, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfs dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält, so wird es

also immer zwei wässerige Chlorwasserstofflösungen geben, innerhalb einer gewissen Gränze die eine mit mehr, die andere mit weniger als 16,1 Gewichtsprocenten Gas beladen, welche, wenn sie in einer durch Quecksilber abgesperrten Röhre bis zu einer zwischen 100 und 111° C. liegenden Temperatur erhitzt werden, einen Dampf liefern, dessen Spannkraft die eben genannte Größe besitzt. Beide Lösungen sind für die stattfindende Temperatur und unter dem Druck der Atmosphäre für mit Gas gesättigt zu halten. Gesetzt, die Temperatur sei 105°, die stärkere Lösung enthalte 21,8 und die schwächere 8,65 Procent Gas. Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in die schwächere Lösung, so wird dasselbe zwar absorbirt, aber zugleich wird die Spannkraft des über der Flüssigkeit stehenden Dampfs geschwächt, wie dies daraus erhellt, dass eine mit 11,2 Proc. Gas beladene Lösung erst bei 107° einen Dampf giebt, dessen Spannkraft dem Druck der Atmosphäre gleich ist. Andererseits nimmt zwar auch die stärkere Lösung noch Gas auf, allein damit wächst auch die Spannkraft ihres Dampfs, denn wenn der Gasgehalt z. B. bis auf 23,2 Proc. gesteigert worden, kommt diese Spannkraft schon bei 103° C. mit dem atmosphärischen Druck ins Gleichgewicht. Da man nun überhaupt eine absorbirende Flüssigkeit für gesättigt ansieht, wenn sie mit so viel Gas beladen ist, als sie unter einem gewissen Druck und bei einer gewissen Temperatur aufnimmt, so kann man sagen, dass das Wasser unter dem Druck der Atmosphäre und bei Temperaturen zwischen 100 und 110° C. zwei Sättigungspunkte für das Chlorwasserstoffgas habe.

Die Erscheinung, dass eine Chlorwasserstofflösung, welche 19 Gewichtsprocente Gas enthält, von diesem beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck nichts verliert, sondern als Ganzes davon geht, zeigt klar, dass es nicht bloß der äußere Druck sei, welcher das Gas in der Flüssigkeit zurückhält. Welche Umstände aber eigentlich diese Beständigkeit des Bestandtheilsverhältnisses bewirken, lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen. Für eine chemische Verbindung kann man die oben genannte Lösung schwerlich ansehen, denn Gas und Wasser stehen bei ihr in dem Gewichtsverhältnisse von 1 Atom zu 17,25 Atomen, welches für eine chemische Verbindung doch sehr unwahrscheinlich wäre. Ueberdies muss sich jener höchste und feste Siedpunct von 110° C. offenbar mit der Größe des auf der siedenden Flüssigkeit lastenden Luftdrucks ändern *), und es ist noch nicht untersucht, ob sich nicht mit einer Aenderung des Siedpuncts auch der Gasgehalt von 19 Procent ändere, wie es gewiss der Fall ist mit der Größe des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die Chlorwasserstofflösungen zwei Sättigungspunkte besitzen. Endlich weiß man auch noch nicht, ob die Lösung mit 19 Procenten Gas bei langsamem Verdampfen und unter gewöhnlichem Luftdruck ihren Gasgehalt behält oder nicht. In Ermanglung aller dieser Angaben ist auch noch nicht an eine Erklärung dieser Erscheinungen zu denken. Uebrigens sind sie kein ausschliefsliches Eigenthum der Chlorwasserstofflösungen,

^{*)} Die von Dalton bestimmten Siedpuncte beziehen sich, wie immer dergleichen Angaben englischer Physiker, auf den Barometerstand von 30 Zoll engl. Maas. — Der vorhin angegebene Werth des höchsten Siedpuncts 1100 C., der, nebst dem zugehörigen Gasgehalt von 19 Proc., für richtiger als Daltons Bestimmung zu halten ist, gilt für den Barometerstand 0,76 Meter. Er ist von Mitscherlich bestimmt.

sondern finden sich auch bei andern gemischten Flüssigkeiten, namentlich bei der wasserhaltigen Salpetersäure und beim wasserhaltigen Alkohol.

Bei der wasserhaltigen Salpetersäure ist die Erscheinung ganz analog wie bei der Chlorwasserstofflösung. Eine Salpetersäure von gewisser Concentration, nach Mitscherlich diejenige, welche 60 Gewichtsprocente trockner Säure enthält, hat den höchsten Siedpunct, nämlich 123° C. (bei einem Barometerstand von etwa 0,76 Meter); alle übrigen Gemische von Salpetersäure und Wasser kommen bei einer niederen Temperatur zum Sieden, und nehmen, wenn man dasselbe unterhält, allmälig jene höchste und feste Temperatur wieder an, wobei die stärkeren an Säure, die schwächeren an Wasser verlieren. Zur Uebersicht über die ganze Erscheinung stehe hier die folgende, früher von Dalton gegebene, Tafel, wenn gleich auch sie nicht als ganz richtig betrachtet werden darf.

Säureprocente	Siedpunct	Säureprocente	Siedpunct	Säureprocente	Siedpunct
82,7	+ 38°C.?	44,3	+117°C.	21,0	105°C.
72,5	80 ?	37,4	113	19,3	104,5
68,0	99	32,3	111	17,8	104
58,4	115	28,5	109	16,6	104
54,4	120	25,4	108		
51,2	119	23,0	106		The street

Beim Weingeiste ist die Erscheinung in so fern verschieden, als es hier keinen höchsten, sondern einen tiefsten Siedpunct giebt; auch ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen ein und derselbe Siedpunct zwei verschiedenen Gemischen von Alkohol und Wasser entspricht, sehr beschränkt. Diese merkwürdige Eigenschaft des Weingeistes ist von Sömmering entdeckt und von v. Yelin näher untersucht. Letzterer hat darüber folgende Tafel gegeben:

Alkoholprocente	Siedpunct	Alkoholprocente	Siedpunct
100	75°,78 C.	96	75°,68 C.
99	750,65	95	75°,74
98	750,60	94	750,73
97	750,60		13981 1131132

Das angewandte Thermometer war nach Reaumur'scher Skale, von 55° bis 80°, getheilt, und jeder Grad einen halben Zoll lang. Das Barometer stand während der Versuche auf 26 Zoll 7,19 Linien Par. Maafs, auf 0° reducirt. Der absolute oder 100procentige Alkohol hatte bei 20° C. das specifische Gewicht 0,791. Das Sieden wurde in einem Silbertiegel vorgenommen.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass, wenn man unter dem angezeigten Druck Wasserdampf von Alkohol absorbiren ließe, man bei jeder Temperatur zwischen 75°,78 und 75°,60 C. zwei Sättigungspuncte (in der früher gegebenen Bedeutung genommen) finden würde. Ferner erhellt, dass Alkohol von 97½ Procent flüchtiger ist als absoluter, und dies ist auch der Grund, weshalb man, wie Sömmering zuerst gefunden, bei Rectificationen von Weingeist, der weniger als 2½ Procent Wasser enthält, anfangs nicht absoluten, sondern nur 97½ procentigen

Alkohol bekommt. Man sollte hienach vermuthen, dass auch schwacher Weingeist, nach wiederholten Destillationen, ein Destillat von 971/2 Procenten Alkohol liefern werde; dies scheint aber nicht der Fall zu seyn, Nach Sommering enthält die zuerst übergehende Portion beim 12procentigen Weingeist 26, beim 28procentigen 64, beim 40procentigen 67, beim 55procentigen 74, beim 70procentigen 80, beim 82procentigen 86 und beim 89procentigen 90 Procent Alkohol. Man sieht, das Destillat kommt in seinem Alkoholgehalte dem der Destillation unterworfenen Weingeist desto näher, je stärker dieser ist. Wahrscheinlichkeit hätte es also, dass diese Annäherung bis zu dem 971/ procentigen Weingeist fortginge, und dass also erst dieser Weingeist einen im Fortgange des Siedens unveränderlichen Siedpunct besäße; allein Sommering hat gefunden, und damit stimmen auch die Beobachtungen anderer Physiker überein, dass der Weingeist, durch Rectificationen für sich, nicht weiter als bis zu dem Gehalt von 90 Volumenprocenten Alkohol entwässert werden könne, woraus man schließen muss, dass schon ein solcher Weingeist einen festen Siedpunct besitzt. Ob dieser höher oder tiefer liege, als der des 971/procentigen Alkohols, lässt sich aus den bisherigen Bestimmungen (denen von v. Yelin und Gröning) nicht mit Sicherheit entnehmen, da dieselben nicht unter gleichem Druck angestellt sind, und weil es an genauen Angaben über die Spannkraft der Dämpfe des 971/2 oder 90procentigen Alkohols fehlt, auch nicht auf einander zurückgeführt werden können. Wünschenswerth wäre es daher, dass beide Siedpuncte genau ermittelt würden.

Die Unveränderlichkeit, welche der 90procentige Alkohol beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck sowohl in seiner Temperatur als in seinem Alkoholgehalt darbietet, könnte die Meinung veranlassen, dass derselbe eine chemische Verbindung sei, zumal das Verhältniss von 90 Volumen absoluten Alkohols von 0,7939 specif. Gewicht zu 10 Vol. Wasser ungefähr mit einer Zusämmensetzung von 4 Atomen Alkohol und 3 Atomen Wasser übereinkommt; allein dagegen sprechen andere Erfahrungen. So hat Graham gefunden, dass, wenn man Alkohol von 0,825 specif. Gewicht bei 60° F. (also etwa 92procentigen) in einem flachen Gefälse über der dreifachen Gewichtsmenge Aetzkalk unter die Glocke der Luftpumpe bringt und, nachdem man die Luft bis zum eben anfangenden Sieden des Alkohols verdünnt hat, fünf bis sechs Tage ruhig stehen lässt, er nach Verlauf dieser Zeit nur noch das specifische Gewicht 0,796 besitzt, also fast oder ganz absoluten Alkohol darstellt *). Offenbar beruht die Entwässerung des Weingeistes hier darauf, dass der Aetzkalk den Wasserdampf aus dem Weingeistdampf absorbirt, und dass fortwährend neuer Wasserdampf aus dem flüssigen Weingeist aufsteigt **). Die Absorption, welche der Aetzkalk ausübt, könnte man wohl durch eine chemische Einwirkung desselben auf den Weingeistdampf erklären, aber

^{*)} Letzteres ist die Meinung von Graham, welcher behauptet, auch durch die gewöhnliche Rectification über Chlorcalcium lasse sich das specifische Gewicht nicht weiter als bis 0,796 (bei 60° F.) treiben, falls der Alkohol keinen Aether enthalte. Er sagt indess nicht, bei welcher Temperatur das specifische Gewicht des Wassers zur Einheit genommen ist.

^{**)} Nimmt man in eben angeführtem Versuch statt des Aetzkalks Chlorcalcium, wie Pajot-Decharmer früher gethan, so geht die Rectification nicht bis zur vollständigen Entwässerung, weil dieser Körper den Alkoholdampf mit wenig schwächerer Begierde als den Wasserdampf anzicht.

53

das erneute Aufsteigen des Wasserdampfs aus dem flüssigen Weingeist lässt sicher diese Erklärung nicht zu. Einen noch triftigeren Grund dawider bietet die merkwürdige, zuerst von Sömmering entdeckte Erscheinung dar, dass Weingeist in einem mit thierischer Blase überbundenem Gefäs einen hohen Grad von Concentration erreicht. Geiger hat bei Wiederholung eines solchen Versuchs gefunden,, dass 75procentiger Alkohol im Laufe von sechs Wochen, innerhalb deren die Temperatur zwischen 15 - 23° R. schwankte, dadurch in 95procentigen verwandelt wurde. Die thierische Blase besitzt die merkwürdige Eigenschaft (die wir in dem Artikel Diffusion näher beleuchten werden), dass sie Wasserdampf durchlässt, Alkoholdampf aber so gut wie vollständig zurückhält. Die Entwässerung des flüssigen Weingeistes geschieht also auf gleiche Weise wie bei dem Grahamschen Verfahren, nur dass hier dem Weingeistdampf der Wasserdampf durch ein Mittel entzogen wird, das noch weniger als der Aetzkalk im Stande sein mögte, eine chemische Zerlegung des Weingeistdampfs in Alkohol- und Wasserdampf zu bewirken. Wahrscheinlich würde sich sogar eine beinahe vollständige Entwässerung des wasserhaltigen Weingeistes bewirken lassen, wenn man eine kleine Menge desselben neben einer großen von absolutem Alkohol unter der Glocke der Luftpumpe einem geringeren Druck aussetzte, denn der absolute Alkohol zieht mit großer Begierde Wasserdampf an. Bei zu verdünntem Weingeist wurde aber ohne Zweifel die Concentrirung desselben nicht in Folge der Abgabe von Wasserdampf, sondern der Aufnahme des Dampfs vom absoluten Alkohol geschehen. Graham stellte eine Schale mit absolutem Alkohol neben einer mit reinem Wasser unter die Glocke der Lustpumpe; nach Verlauf von einigen Tagen hatte jener Wasser, dieses Alkohol aufgenommen.

Die eben genannten Erfahrungen deuten wohl darauf hin, dass der 90procentige Alkohol nur in seinem eigenen Dampf unverändert absiedet, dass er also Alkohol verlieren oder aufuehmen würde, wenn man während des Siedens den Raum über ihm mit Dampf von einem schwächern oder stärkern Weingeist anfüllte. Sie machen es auch wahrscheinlich, dass die Unveränderlichkeit des Alkoholgehalts beim Sieden keine ausschliefsliche Eigenschaft des 90procentigen Weingeistes ist, sondern, wie die Höhe seines Siedpuncts, vom Luftdruck bedingt wird, und dass eben so jene Unveränderlichkeit selbst für den 90procentigen Weingeist nur beim Sieden, nicht bei ruhigem Abdampfen in niederen Temperaturen stattfindet. Ueber alle diese Puncte sind wenigstens keine etwa das Ge-

gentheil lehrende Angaben vorhanden.

Die Erscheinungen, welche die Siedpuncte von Salpetersäure und Weingeist bei verschiedenem Wassergehalt darbieten, wurden hier etwas ausführlich auseinandergesetzt, weil in der That ein jedes Gemisch von zwei flüchtigen Flüssigkeiten betrachtet werden kann als entstanden aus der Absorption des Dampfs der einen Flüssigkeit durch die andere. Umgekehrt kann man jede mit einem Gase geschwängerte Flüssigkeit ansehen als eine Lösung des liquid gemachten Gases in der Flüssigkeit, da es nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu bezweifeln steht, dass alle Gase, selbst Sauerstoff- und Wasserstoffgas, sich zur tropfbaren Flüssigkeit verdichten lassen würden, wenn man sie nur dem erforderlichen Druck und Kältegrad aussetzen könnte. Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, kommt die Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Absorptionen zurück auf die über die Spannkraft des

Dampfs gemischter Flüssigkeiten. Leider fehlt es über diesen Gegenstand noch ganz an zuverlässigen Erfahrungen. Das Einzige, was sich aus dem bisher Bekannten mit Sicherheit zu ergeben scheint, ist: dass, wenn die mit einander gemengten Flüssigkeiten irgend eine Anziehung auf einander ausüben, z. B. sich gleichförmig zu einer homogenen Masse vermischen, die Spannkraft des Dampfs der Mischung klein er ist, als die Summe der Spannkräfte, welche die Dämpfe der einzelnen Flüssigkeiten bei derselben Temperatur besitzen. Davon ist selbst der Fall bei dem 971/2 procentigen Alkohol nicht ausgeschlossen, obwohl dabei der Siedpunct des Gemisches niedriger liegt, als der seiner beiden Bestandtheile, des Wassers und des absoluten Alkohols. Hat man aber ein Gemeng von zwei ungleich flüchtigen Flüssigkeiten, die keine Anziehung auf einander ausüben, sich also auch nicht zur homogenen Masse vermischen, so kann der Siedpunct desselben nur schwanken zwischen dem Siedpunct der flüchtigsten Flüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Summe der Spannkräfte der Dämpfe beider Flüssigkeiten gleich ist dem Druck der Atmosphäre. Auf diesen zuerst von Gay-Lussac hervorgehobenen Umstand werden wir in dem Artikel Siedpunct ausführlicher zurückkommen.

Vorzüglich wenn man die Absorptionen unter dem eben bezeichneten Gesichtspuncte auffasst, kommt noch ein Umstand in Betracht, der hier von großer Bedeutung ist, nämlich die Einwirkung, die der Dampf der absorbirenden Flüssigkeit etwa auf die zu absorbirenden Gase oder Dämpfe ausübt. Bei den Absorptionen der sparsam verschluckbaren Gase findet keine solche Einwirkung statt. In Kohlensäure-, Sauerstoff-, Wasserstoffgas u. s. w. verbreitet sich der Wasserdampf wie in einem leeren Raum; und wenn diese Gase in einem verschlossenen Gefäße befindlich sind, wächst ihre Spanukraft durch die Aufnahme des Wasserdampfs gerade um so viel, als die Spannkraft des letzteren bei der stattfindenden Temperatur für sich betragen haben würde. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man Wasserdampf zu Alkoholdampf, oder umgekehrt diesen zu jenem bringt. Sie üben nach Gay-Lussac keine Einwirkung auf einander aus. Anders ist aber das Verhalten des Chlorwasserstoffgases zum Wasserdampf; diese verdichten sich, so wie sie mit einander in Berührung kommen, und wenn, wie in der freien Luft, die Menge des letzteren unbeschränkt ist, geht die Verdichtung sogleich bis zur Entstehung einer tropfbaren Flüssigkeit, wie man dies an dem Nebel sieht, der beim Oeffnen einer Flasche mit starker Chlorwasserstoffsäure augenblicklich entsteht. Wenn man demnach zu einem abgesperrten Volum Chlorwasserstoffgas eine auch nur geringe Menge Wasserdampf hinzusetzt, wird die Spannkraft des Gemisches nicht wachsen, sondern abnehmen. Wie viel Wasserdampf aber das Chlorwasserstoffgas aufnimmt, ohne dass eine tropfbare Flüssigkeit entsteht, und wie groß die Verdichtung dabei ist, hat man noch nicht untersucht. Wo daher eine solche Einwirkung stattfindet, ist natürlich die Absorption eine sehr verwickelte Erscheinung.

Gefrieren der Flüssigkeit. Wir haben vorhin gesehen, dass im Allgemeinen die Gase in desto größerer Gewichtsmenge von den Flüssigkeiten aufgenommen werden, je niedriger die Temperatur ist. Diese Steigerung der Absorption mit Abnahme der Temperatur erstreckt sich indess im Allgemeinen nur bis zum Gefrierpunkt der Flüssigkeit. Vermuthlich erleidet die Verschluckbarkeit eines jeden Gases immer eine, wenn auch nur geringe, plötzliche Aenderung, sobald der absorbirende Körper aus dem flüssigen in den starren Zustand übergeht; besonders auffallend und deshalb genauer untersucht ist diese Aenderung aber bei den Gasen, die nur in geringer Menge verschluckt werden. Erkaltet man z. B. ein mit gemeiner Luft geschwängertes Wasser bis zum Gefrierpunkt, so wird im Moment, wo das Wasser zu Eis erstarrt, plötzlich der größte Theil derselben ausgestoßen, und nur ein kleiner Theil, der nicht Zeit zum Entweichen hat, bleibt in Gestalt von Bläschen in dem Eise zurück. Wahrscheinlich lässt sich dieser mechanisch zurückgehaltene Antheil der Luft durch wiederholtes Gefrieren des Wassers vollständig entfernen, wenn man das Schmelzen des Eises jedesmal unter sorgfältigem Ausschluss der Luft vornimmt, z. B. in einer offenen, enghalsigen Flasche unter einer hinreichend dicken Lage von Oel. Carradori, der auf diese Weise verfuhr, behauptet wenigstens, man könne dadurch das Wasser so vollständig von aller Lust befreien, dass ein hineingesetzter Fisch augenblicklich darin sterbe, während, wenn man das Schmelzen des Eises unbedeckt in einer offenen Schale vornehme, dabei immer so viel Luft vom Wasser wieder absorbirt werde, dass ein Fisch eine halbe Stunde lang lebendig darin bleibe, selbst wenn auch gleich nach der Schmelzung das Wasser zur ferneren Abhaltung der Luft mit Oel übergossen worden sey. Geschieht das Schmelzen des Eises nicht mit der angezeigten Vorsichtsmaßregel, so erhält man beim Sieden des daraus entstandenen Wassers, wie v. Humboldt und Gay-Lussac gefunden, etwa halb so viel Luft, als aus einem ganz mit dieser gesättigtem Wasser. Schneewasser giebt, nach denselben Physikern, beim Sieden eben so viel Lust aus, als Flusswasser; wahrscheinlich weil die zwischen den Schneeflocken eingeschlossene Luft sogleich beim Schmelzen vom Wasser absorbirt wird. Die Kohlensäure verhält sich ähnlich; auch sie wird, wie schon Brownrigge beobachtet hat, beim Gefrieren des Wassers fast vollständig ausgestoßen.

Ob die gemeine Luft und andere minder verschluckbare Gase beim Gefrieren des Wassers vollständig ausgeschieden werden, das entstandene Eis also, abgesehen von den darin mechanisch eingeschlossenen Luftbläschen, durchaus gasfrei sey, ist noch nicht durch Versuche bewiesen, jedoch wahrscheinlich, wie schon bemerkt. Wenn indess das compacte Eis auch nichts von solchen Gasen zurückhalten sollte, so ist doch eben so wahrscheinlich, dass fein zertheiltes Eis, wie es sich uns im Schnee darbietet, so gut wie jeder andere pulverförmige oder poröse feste Körper, ein gewisses Absorptionsvermögen für dieselben besitzt.

Aehnlich dem Wasser verhalten sich wahrscheinlich andere Flüssigkeiten bei ihrem Gefrieren; an näheren Angaben darüber fehlt es

Was die reichlich verschluckbaren Gase betrifft, so scheinen sie beim Gefrieren der Flüssigkeit, von welcher sie absorbirt worden sind, nicht ausgeschieden zu werden, wenigstens nicht in so bedeutender Menge, wie die vorhin erwähnten Gase. Namentlich ist dies der Fall mit dem schwefligsauren Gase, dem Chlorwasserstoff- und dem Ammoniakgase, wenn sie in Wasser gelöst sind. Die wässerige Lösung des ersteren gefriert einige Grade unterhalb 0° C., die des zweiten unter dem Gefrierpunct des Quecksilbers und die des dritten bei etwa — 40° C., ohne dass, wie es scheint, Gas entweicht. Ob hier das Wasser bei seinem Uebergang in Eis gar nichts am Absorptionsvermögen verliere, las-

sen die bisherigen, nicht eigens auf diesen Punct gerichteten Versuche noch unentschieden, denn bei allen diesen ward wohl das Wasser bei einer höheren Temperatur mit dem Gase gesättigt, so dass es kurz vor dem Gefrierpunct nicht mehr gesättigt war, also noch Gas aufgenommen haben würde. Doch ist auch möglich, dass diese Gase bei der Temperatur, bei welcher ihre wässerigen Lösungen gefrieren, wirklich chemische Verbindungen mit dem Wasser eingehen, zumal diese Temperatur hei einigen, z. B. bei dem Ammoniakgase, derjenigen sehr nahe kommt, bei welcher das Gas für sich flüssig werden würde. Von der Lösung des Chlorgases im Wasser ist bereits durch Faraday bekannt, dass sie bei ihrem Gefrieren, welches etwa bei 0° C. eintritt, in Chlorhydrat und chlorfreies Eis zerfällt, dem ähnlich, was wir bei manchen Salzlösungen, z. B. schwachen Kochsalzlösungen, wahrnehmen, aus denen sich auch beim Gefrieren reines Eis absondert. Vielleicht sind die gefrornen Lösungen des Ammoniak - und Chlorwasserstoffgases im Wasser ebenfalls Gemenge von starren Hydraten dieser Gase mit reinem Eise.

Für die reichlich verschluckbaren Gase, wie das schwefligsaure, das Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas, hat das Wasser selbst in seiner festen Gestalt das Absorptionsvermögen nicht verloren. Eis, in die Gase gebracht, absorbirt sie mit solcher Kraft, dass es durch die dabei entstandene Wärme sogleich schmilzt. Ob diese Absorption auch dann noch stattfinde, wenn das Eis zuvor bis unter den Gefrierpunct der gesättigten wässerigen Lösungen dieser Gase erkaltet wird, ist noch nicht untersucht.

In Bezug auf die Ausstofsung gewisser Gase beim Gefrieren ihres Lösemittels verdient hier noch eine Erscheinung erwähnt zu werden, welche völlig gleicher Art ist, ungeachtet sie bei einer Flüssigkeit auftritt, welche sich durch ihre chemische Natur und durch ihren hohen Erstarrungspunct wesentlich von denen unterscheidet, mit welchen man in der Regel Absorptionsversuche anzustellen pflegt. Diese Flüssigkeit ist das flüssige Silber. Samuel Lucas hat nämlich beobachtet, dass das Silber, welches sich bekanntlich, so lange es starr ist, nicht oxydirt, dessen Oxyd vielmehr schon für sich durch bloße Erhitzung reducirt werden kann, dennoch in seinem flüssigen Zustand, ohne dabei an Metallglanz etwas einzubüßen, eine nicht unbedeutende Menge Sauerstoffgas absorbirt, und dass es dieselbe beim Erstarren wieder von sich giebt. Geschieht das Erkalten des Silbers etwas rasch, so dass sich oben auf eine starre Kruste bildet, ehe die inneren Theile ihren Sauerstoff abgegeben haben, so bahnt sich das Gas mit Gewalt einen Ausweg, zerreilst die Decke hie und da, und treibt geschmolzenes Silber mit hervor. Diese Erscheinung, welche man das Spritzen oder Spratzen des Silbers nennt, kann bei größeren Massen wohl eine halbe Stunde anhalten. Sie findet nicht statt, wenn das Silber während des Schmelzens mit einer Lage Kohlen bedeckt wird, auch nicht, wenn dem Silber etwas Blei oder Gold oder Kupfer zu etwa 5 pCt. beigemengt ist. Eine geringere Beimengung von Kupfer hebt aber das Spratzen nicht auf, schwächt es nur, und das Kupfer wird dabei nicht oxydirt. Dass wirklich Sauerstoff von dem flüssigen Silber absorbirt und beim Erstarren ausgestoßen werde, hat Lucas dadurch gezeigt, dass er das noch flüssige Metall in kaltes Wasser brachte und das entweichende Gas analysirte. Auch Chevillot hat bei Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass 1 Gramm geschmolzenen Silbers beim Erkalten 0,00047 bis 0,0009 Liter Sauerstoff entlässt. Dennoch hat man in neuerer Zeit diese Sauerstoffentweichung

57

bezweiseln wollen, und das Spratzen des Silbers auf eine kristallinische Anordnung der Theile beim Erstarren zurückzuführen gesucht, dem ähnlich, was man beim Erkalten des geschmolzenen essigsauren Natrons wahrnimmt, wobei Kristalle aus der erstarrenden Masse hervorwachsen. Indess hat auch Gay-Lussac neuerdings die Erfahrungen von Lucas bestätigt, so dass an deren Richtigkeit nicht zu zweifeln ist. Nach Gay-Lussac rust man die Erscheinungen am sichersten hervor, wenn man das Silber in einer Porzellanröhre schmelzend erhält, und durch diese Sauerstoffgas leitet. Nach einer 25 bis 30 Minuten langen, etwas starken Erhitzung unterbricht man den Sauerstoffstrom und lässt das Feuer ausgehen. In Folge der Temperaturerniedrigung entsteht bald ein Vacuum im Porzellanrohr, allein im Moment, wo das Silber erstarrt, entwickelt sich eine beträchtliche Menge Sauerstoffgas. Ein anderes noch einfacheres, aber indirectes Verfahren besteht nach diesem Physiker darin, dass man Salpeter in kleinen Portionen auf das in einem irdenen Tiegel schmelzend erhaltene Silber schüttet. Nachdem der Versuch etwa eine halbe Stunde gedauert, zieht man den Tiegel heraus und stellt ihn in eine mit Wasser gefüllte Wanne, unter eine Glocke. Man hat keinen Unfall zu befürchten, auch hat man Zeit, den Tiegel unter die Glocke zu bringen. Kaum ist aber eine Secunde verflossen, so entwickelt sich mit Ungestüm eine bedeutende Menge Sauerstoffgas, zuweilen das 22fache Volum des Silbers. Man braucht auch nach Gay-Lussac das einige Zeit hindurch im Fluss erhaltene Silber nur tropfenweis in kaltes Wasser fallen zu lassen, um sogleich große Blasen von Sauerstoffgas entweichen zu sehen, während das Silber ein runzliches, sehr angenehm mattes Ansehen bekommt.

Gold und Kupfer zeigen diese vorübergehende Sauerstoffabsorption nicht, noch viel weniger die leicht oxydirbaren Metalle Blei, Wismuth und Zink. Nur das Quecksilber scheint sich einigermaßen dem Silber analog zu verhalten, indem es nämlich, nach Dulongs Erfahrung, etwas von seinem eignen Oxyd löst, ohne seine Metallität zu verlieren, sowohl beim Sieden an der Lust, wobei sich das Oxyd zunächst durch den Sauerstoff der Luft bildet, als auch in gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben mit farbigem Oxyd. Im letzteren Fall erhält das Quecksilber das Ansehen eines Amalgams, und die Eigenschaft, stark am Glase zu haften, wodurch es zur Benutzung als barometrische oder thermometrische Flüssigkeit untauglich wird. Ob das Quecksilber den in Gestalt seines Oxyds aufgenommenen Sauerstoff beim Erstarren gasförmig wieder ausstolse, ist von Dulong nicht untersucht worden. Schon früher behauptete Humphry Davy, dass Quecksilber Luft absorbiren könne, indem er nämlich sah, dass dasjenige, welches an der Luft gekocht und darauf erkalten gelassen war, bei Wiedererhitzung in einer Glasröhre, an welche es sich im kalten Zustande spiegelglänzend angelegt hatte, Luftblasen ausgab. Bellani und Daniell haben, jeder für sich, die Richtigkeit der Folgerung von Davy angegriffen, und zu beweisen gesucht, dass die Luft, mit welcher sich in kleinen Bläschen das Quecksilber bei Erhitzung bekleidete, nur dem Glase adhärirt habe, und dass ferner die Luft, welche sich nach mehren Jahren wohl in Barometern über der Quecksilbersäule anzusammeln pflegt, nicht aus dem Quecksilber entwichen, sondern zwischen dem Quecksilber und dem Glase von außen her in das Vacuum eingedrungen sey. Wiewohl sie darin Recht zu haben scheinen, wie es die in dem Artikel Diffusion beschriebenen Erscheinungen darthun werden, so steht doch auch nach den Erfahrungen Dulongs nicht mehr zu bezweifeln, dass nicht auch das Quecksilber, unbeschadet seiner Metallität, Sauerstoff aufnehmen könne. Unentschieden muss es freilich bleiben, ob dieser Sauerstoff als direct von dem Metall absorbirt, oder als Oxyd mit demselben verbunden darin anzunehmen ist.

Einfluss anderer Umstände auf die Absorption. Außer der Temperatur, dem Druck, der chemischen Natur der Gase und der Flüssigkeit giebt es noch einen andern Umstand, der, nach vorhandener Analogie zu schließen, vielleicht nicht ganz ohne Einfluss auf den Betrag der Absorption eines Gases ist, nämlich die Beschaffenheit des Stoffes der Gefäße, in denen die Absorption vorgenommen wird. Es ist bekannt, dass Wasser und andere Flüssigkeiten in Metallgefälsen um einen und mehre Grade der hunderttheiligen Thermometerskale früher ins Sieden gerathen, als unter gleichem Luftdruck in Glasgefäßen, und dass ebenso rauhe, eckige oder spitze Körper, wenn sie mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht werden, eine jede Gasentwicklung aus derselben befördern. Es ist daher zu vermuthen, dass der Betrag der Absorption in bloßen Glasgefäßen, vor Allem wenn die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber abgesperrt wird, etwas größer sey als unter sonst gleichen Umständen in Metallgefäßen oder in Glasgefäßen, in die man absichtlich einen eckigen oder spitzen Körper, z. B. einen feinen, knäulförmig aufgerollten Platindraht gebracht hat. An eigens deshalb angestellten

Untersuchungen mangelt es jedoch noch vor der Hand.

Aus einigen Versuchen von De Marty könnte man ferner schlie-Isen, dass auch die Zeit ein Element sey, welches bei der Absorption berücksichtigt werden müsse. Der genannte Physiker hat nämlich gefunden, dass Wasser (Regenwasser), welches in einer Flasche mit Glasstöpsel durch Schütteln mit Sauerstoffgas vollständig gesättigt worden war, nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen abermals eine kleine Menge davon aufnahm, nach einiger Zeit wiederum etwas, und so fort, so dass es durch successives Schütteln im Laufe von 11/2 Jahren zuletzt die Hälfte seines Volums an diesem Gase verschluckt hatte. Durch diese Versuche, bei welchen De Marty, wie er sagt, sorgfältig den Barometer- und Thermoterstand berücksichtigt, und die Flasche nach jedesmaligem Schütteln unter Wasser geöffnet hatte, um den Raum des absorbirten Gases durch Wasser ersetzen zu lassen, von dem anfangs nur wenig in die Flasche gethan war, hält derselbe sich zu dem Schluss berechtigt, dass mit der Zeit eine immer stärkere Verdichtung des Sauerstoffgases stattfinde. Ein ähnliches Resultat erhielt er beim Wasserstoffgase, von dem das Wasser nach Verlauf von 2 Jahren beinahe ein dem seinigen gleiches Volum absorbirt hatte. Stickgas zeigte ihm diese Erscheinung nicht, dagegen fand er, dass ein mit Stickgas gesättigtes Wasser, wenn es mit Sauerstoff- oder Wasserstoffgas geschüttelt wird, nur anfangs etwas Stickgas entlässt, späterhin dasselbe aber wieder absorbirt, und daneben noch eine gewisse Menge Sauerstoff- oder Wasserstoffgas, weshalb er denn sogar ein unter Stickgas gesättigtes Wasser als eudiometrisches Mittel empfiehlt. Eben so giebt er an, dass mit Sauerstoffgas gesättigtes Wasser das Wasserstoffgas, und mit Wasserstoffgas gesättigtes Wasser Sauerstoffgas reichlicher verschlucke, als reines Wasser. Diese Erfahrungen stehen indess mit den Erfahrungen Saussure's (S. Seite 30 und 31), deren Uebereinstimmung mit seiner Theorie Dalton genügend erwiesen hat

59

(Annals of Philosophy 1816, Vol. VII., p. 215), so in Widerspruch, dass man vor der Hand ihre Richtigkeit füglich bezweifeln kann, zumal hier sehr genaue Analysen der Gasrückstände nothwendig sind. Was die langsam fortschreitende Absorption des Sauerstoff- und Wasserstoffgases betrifft, so könnte der Umstand, dass sie sich nur bei diesen beiden Gasen zeigte, auf die Vermuthung führen, dass sich bei sehr langer Berührung des Wassers mit denselben oxydirtes oder hydrogenirtes Wasser bilde (S. Wasserstoffhyperoxyd), vor Allem da Saussure in neuerer Zeit gefunden hat, dass sich aus Barytwasser bei längerer Einschließung mit kohlensäurefreier Luft Bariumhyperoxyd absetzt. Gleichergestalt ließe sich der Argwohn hegen, dass die im Regenwasser selten ganz fehlenden organischen Substanzen zur Vermehrung der Sauerstoffabsorption mitgewirkt hätten, wie denn schon Priestley und Dalton ein in einem offenen hölzernen Troge faulig gewordenes Wasser durch die organische Substanz so vollständig seines Sauerstoffgases beraubt fanden, dass es der Luft, mit welcher es darauf geschüttelt ward, ihren ganzen Sauerstoffgehalt entzog. Erwägt man ferner, dass bei De Marty's Versuchen, durch das Oeffnen der Flasche unter Wasser, das bereits mit Gas gesättigte Wasser sich theilweise nothwendig in das Sperrwasser begeben musste, dass dafür von letzterem ein Theil in die Flasche drang und die absorbirende Masse vermehrte, dass endlich eingeriebene Glasstöpsel keinen durchaus luftdichten Verschluss gewähren, und dass man nicht weiß, ob De Marty andere Mittel anwandte, um in den Zwischenzeiten während der anderthalb Jahre alle Gemeinschaft mit der äußeren Luft abzuhalten; - so muss sich der Wunsch lebhaft aufdrängen, dass diese ganze Untersuchung einmal mit Sorgfalt und Umsicht wiederholt werden möge.

Im Widerspruch mit De Marty's Angaben, nach welchen Wasser mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas nie oder erst nach jahrelanger Absorption zur Sättigung kommen würde, behauptet Dalton, das Wasser könne durch Schütteln mit einem Gase übersättigt werden. Der Beweis dafür scheint indess nicht recht einleuchtend. Er will gefunden haben, dass ausgekochtes Wasser, welches 10 Tage lang ruhig mit Luft in Berührung gestanden, bis keine Verschluckung mehr stattfand, jetzt beim Schütteln noch 1/10 bis 1/12 von der früheren Lustmenge aufnahm; er sagt aber nicht, ob die durch Schütteln aufgenommene Luft nach längerer Ruhe wieder entwichen sey, und so könnte man fragen, warum denn das durch Schütteln mit Lust beladene Wasser gerade für übersättigt gehalten werden solle; man könnte es eben so gut für gesättigt ansehen, und das durch ruhiges Stehen mit Luft geschwängerte Wasser für ungesättigt. Es ist übrigens einigermaßen unwahrscheinlich, dass Wasser durch Schütteln mehr Luft aufnehme, als durch ruhiges Stehen mit derselben, sobald dies nur lange genug dauert. Man weiß z. B., dass ein mit Kohlensäure beladenes Wasser, wenn man es ruhig unter der Glocke der Luftpumpe auspumpt, mehr Kohlensäure zurückhält, als dem Druck unter der Glocke entspricht, dass es aber diesen Ueberschuss entlässt, wenn man das Gefäls erschüttert. Vor der Entlassung dieses Ueberschusses kann man das Wasser in Wahrheit übersättigt nennen. Diese Erscheinung hat Aehnlichkeit mit der, dass man gesättigten Salzlösungen durch ruhiges und langsames Abdunsten einen Theil ihres Wassers entziehen kann, ohne dass Salz ausgeschieden wird, dass sich Wasser bei ruhigem und langsamem Erkalten noch bis zu - 10° C. flüssig erhalten lässt, u. s. w.; und so wie man letztere Erscheinungen durch Trägheit der Theilchen, Klebrigkeit der Flüssigkeit, unvollkommene Wärmeleitung u. s. w. erklärt hat, so muss man auch, wie bereits Gay-Lussac gethan, das Hastenbleiben der Gase in Flüssigkeiten von ähn-

lichen störenden Einflüssen ableiten.

Schnelligkeit der Absorption, Sie hängt ohne Zweifel von denselben Umständen ab, welche die Größe der Absorption bedingen; je reichlicher ein Gas überhaupt verschluckbar ist, je mehr der Druck verstärkt und die Temperatur erniedrigt wird, desto größer ist im Allgemeinen die Schnelligkeit der Absorption. Doch bringt die Klebrigkeit oder Liquidität der Flüssigkeit hierin manche Abweichung zuwege (wie schon S. 29 bemerkt wurde), und überdies nimmt wohl die Schnelligkeit der Absorption in dem Maafse ab, als die Flüssigkeit sich mehr ihrer Sättigung mit dem Gase nähert. Ganz besonders von Einfluss auf die Schnelligkeit der Absorption sind aber noch die Zertheilung des Gases und der Flüssigkeit, weil dadurch die Berührungspuncte zwischen beiden vermehrt werden. Daher wird die Absorption befördert, wenn man das Gas, wie in dem Woulfe'schen Apparat, der Parker'schen Maschine u. s. w., in Bläschen durch die Flüssigkeit streichen lässt, oder die letztere mit dem Gase schüttelt oder durch Quirlen unausgesetzt in Bewegung erhält, wie in mehren zur Bereitung der Säuerlinge dienenden Apparaten geschieht. Daher kommt die Absorption auch in weiten Röhren schneller als in engen zu Stande. Nach Daltons Angabe scheint es auch die Absorption zu befördern, wenn das Gas in Ueberschuss genommen wird. Er sagt nämlich, dass, wenn gut ausgekochtes Wasser mit 1/20 seines Volums an gemeiner Lust zusammengeschüttelt werde, nur Eine Minute zur Vollendung der Absorption nöthig sey, dass dagegen ein zwei bis drei Minuten langes Schiitteln erfordert werde, wenn das Volum des Wassers das 20 bis 30fache von dem der Lust betrage.

Erscheinungen, welche die Absorption begleiten. Die Haupterscheinung, welche bei der Absorption neben dem Verschwinden des Gases bemerkt wird, ist die Wärmeentwicklung. Sie ist im Allgemeinen desto stärker, je reichlicher und schneller das Gas absorbirt wird, weil dann die entwickelte Wärmemenge meistens größer ist, und sie weniger Zeit zum Entweichen hat. Daher erhitzt sich Wasser, welches mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, leicht bis 100° C.; bei der Absorption von Kohlensäure findet dagegen, nach Henry, nur eine Erwärmung von noch nicht ganz einem Fahrenheitschen Grade statt. Vermuthlich ist die Verdichtung des Gases, wenn auch nicht die einzige, doch die hauptsächlichste Ursache der Wärmeentwicklung, und in diesem Falle würde die Erwärmung der absorbirenden Flüssigkeit abhängen von ihrer specifischen Wärme und von der Ausdehnung, welche sie durch die Aufnahme des Gases erleidet, von der specifischen und latenten Wärme des Gases, von der Gewichtsmenge und Zeit, in welcher dasselbe aufgenommen wird, so wie auch endlich von der specifischen Wärme der entstandenen Lösung, von der Materie, Größe und Gestalt des Absorptionsgefäßes. Thomson hat es als einen Einwurf gegen die Daltonsche Theorie betrachtet, dass die Kohlensäure, die doch nur zu etwa gleichem Volume von dem Wasser aufgenommen wird, also nach Daltons Ansicht keine Verdichtung erleidet, dennoch bei ihrer Absorption durch Wasser zu einer, wenngleich schwachen, Wärmeentwicklung Anlass gebe. Ohne die Daltonsche Theorie zu vertheidigen, lässt sich auf diesen Einwurf erwiedern, dass ebenfalls Wärmeentwicklung stattfinden würde, wenn man zu einem Gase, ohne ihm Ausdehnung zu gestatten, ein anderes Gas durch Einpumpen hinzusetzt, wiewohl dies zweite
Gas sich gleichfalls nach Dalton nur in die Poren des ersten Gases einschieben würde. — Dass bei Entweichung des von einer Flüssigkeit absorbirten Gases Kälte entsteht, und dass die Umstände dabei denen, welche
bei der Wärmeentwicklung stattfinden, entgegengesetzt sind, bedarf wohl
keiner besondern Erörterung.

Eine andere die Absorption begleitende Erscheinung besteht in der Aenderung des Volums und der Dichtigkeit, welche die absorbirende Flüssigkeit durch die Aufnahme des Gases erleidet. Auch sie ist, wie die Wärmeentwicklung, bei den reichlich verschluckbaren Gasen am bedeutendsten. Was die Volumsänderungen betrifft, so scheinen sie immer in Volumsvergrößerungen zu bestehen; was aber die Dichtigkeit der Flüssigkeit anbelangt, so weiß man schon durch die bisherigen Erfahrungen, dass sie bei Aufnahme einiger Gase zu-, bei Aufnahme anderer abnimmt. So sind die Lösungen des Ammoniakgases in Wasser stets specifisch leichter als reines Wasser, die des Chlorwasserstoffgases dagegen sämmtlich specifisch schwerer als dieses. Begreiflicherweise muss zwischen dem Volum und dem specifischen Gewicht der absorbirenden Flüssigkeit vor und nach der Absorption, und dem Volum und specifischen Gewicht des absorbirten Gases eine nothwendige Beziehung stattfinden, durch welche man eine dieser sechs Größen oder das Verhältnis zwischen zwei derselben berechnen kann, wenn die übrigen fünf oder sechs Größen bekannt sind. Bezeichnen P, S, V, p, s, v, p', s', v' der Reihe nach das absolute Gewicht, das specifische Gewicht und das Volum der Flüssigkeit nach der Absorption, der Flüssigkeit vor der Absorption und des absorbirten Gases, so hat man, weil nothwendig immer $P=p+p^i$, und überdies das absolute Gewicht eines Körpers gleich ist dem Product aus seinem specifischen Gewicht in sein Volum (also: P = SV, p = sv und p' = s'v'), die Relation SV = sv + s'v'. Hieraus ergiebt sich die Volumsänderung der Flüssigkeit, nämlich das Verhältniss v: V, folgendermaßen:

$$\frac{V}{o} = \frac{s}{S} + \frac{s'}{S} \cdot \frac{o'}{o}$$

wobei man nicht vergessen darf, dass das specifische Gewicht s' des Gases hier nicht auf das der Luft, sondern auf das des Wassers bezogen werden muss, weil dies den specifischen Gewichten der Flüssigkeit vor und nach der Absorption, s und S, in der Regel zum Grunde liegt.

Einige Beispiele werden diese so einfache Rechnung vollends erläutern. Gesetzt man wolle wissen, wie sich das Volum o verhalte zu dem Volum V der gesättigten Chlorwasserstofflösung, die bei 0° daraus gebildet werden kann. Ein Volum (z. B. Kubikzoll) absorbirt 464 Volume (Kubikzolle) Chlorwasserstoffgas bei 0° , und die daraus entstandene Flüssigkeit besitzt nach Wägungen das specifische Gewicht 1,21. Es ist also o = 1; o' = 464; s = 1; S = 1,21; ferner ist das specifische Gewicht s' des Chlorwasserstoffgases 0° C. und 0,76 Met. Barometerstand gegen Wasser von 0° C. $= \frac{1}{770}$. 1,225 = 0,0016299. Dadurch ergiebt sich denn o: V = 1:1,452. Ungeachtet also das Wasser durch die Aufnahme des Chlorwasserstoffgases an specifischem Gewicht oder Dichtigkeit zunimmt, vergrößert sich dech sein Volum im Verhält-

niss 1:1,452, also fast um die Hälfte, wie es auch directe Messungen zeigen werden. Noch bedeutender ist die Volumsvergrößerung des Wassers bei der Sättigung mit Ammoniakgas, wobei indess auch sein specifisches Gewicht vermindert wird, nach H. Davy bis 0,875, wenn es 32,3 Gewichtsprocente Ammoniakgas aufgenommen hat; denn hieraus ergiebt e: V = 1:1,688. Beim schwefligsauren Gase ist dagegen dies Verhältniss wieder kleiner und mit einer Dichtigkeitszunahme vergesellschaftet. Thomsons Angabe, dass Wasser, welches $\frac{1}{12}$ seines Gewichts von diesem Gase aufnimmt, das specifische Gewicht 1,0513 besitzt, liefert hier e: V = 1:1,0376. Wenn, wie in den beiden letzten Fällen, die Menge des absorbirten Gases in Gewichtsprocenten angegeben ist, kann man sich zu dieser Rechnung der sehr einfachen Formel:

$$\frac{VS}{vs} = \frac{p}{p}$$
 woraus $\frac{V}{v} = \frac{s}{S} \cdot \frac{p}{p}$

bedienen, deren Bedeutung und Bildung nach dem Obigen leicht verständlich seyn wird; p, das Gewicht des Wassers, findet sich aus p',

dem Gewicht des Gases, aus der Gleichung p+p'=P.

Bei den Gasen, die nur in geringer Menge aufgenommen werden, sind natürlich die Ausdehnung und die Dichtigkeitsveränderung der absorbirenden Flüssigkeit unbedeutender; doch fehlen sie auch bei diesen nicht, und namentlich ist bekannt, dass das Wasser sich bei Sättigung mit Chlorgas oder Kohlensäuregas noch ausdehnt.

Außer der Dichtigkeit werden sich natürlich durch die Aufnahme eines Gases alle übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der absorbirenden Flüssigkeit mehr oder weniger bedeutend ändern; allein die Betrachtung dieser Aenderungen steht zu wenig in directem Zusammenhange mit der Absorption, als dass sie hier Raum finden könnte.

Theorie. In dem Bisherigen haben wir die hauptsächlichsten Thatsachen in Betreff der Absorption auseinandergesetzt; es bleibt uns jetzt noch übrig, Einiges über die durch sie veranlassten Theorien zu sagen. Dass diese sämmtlich sehr unvollkommen seyn werden, muss schon vorweg einleuchten, wenn man erwägt, wie lückenhaft unsere Kenntnisse in diesem Gebiete sind, und wie es uns namentlich außer dem Henry'schen nicht einmal ganz allgemeinen Gesetze und dessen Anwendung auf die Absorption gemischter Gase noch ganz an jener positiven Grundlage fehlt, welche immer nöthig ist, wenn Erscheinungen mit Bestimmtheit auf ihre Ursachen zurückgeführt werden sollen. In der That bestehen die vorhandenen Theorien von der Absorption auch nur in vagen Meinungen über die Natur der hier wirkenden Kräfte; Kräfte, von denen man mehre willkührlich angenommen und durch Namen unterschieden hat, ohne sie und ihre Wirkungsweise genau festsetzen zu können.

In der Regel nimmt man zur Erklärung der Absorptionserscheinungen zwei Kräfte zu Hülfe: die Kapillarkraft und die chemische Verwandtschaftskraft; von ersterer leitet man die Fälle ab, wo das Gas mit dem festen oder flüssigen Körper nur durch eine Art von Adhäsion zusammenzuhängen scheint, und von letzterer die, wo man glaubt, das Gas gehe mit dem absorbirenden Körper eine innigere Verbindung ein.

So pflegt man die Absorption der Gase durch feste Körper gewöhnlich als Wirkung einer von diesen Körpern ausgeübten Kapillarkraft anzusehen, weil man sich dabei denkt, die Action sey auf die innere Ober-

63

fläche der porösen Körper beschränkt, habe also nicht eine vollkommene Durchdringung der Theile zur Folge; wenn indess die Absorption sehr stark ist, nehmen einige Physiker doch noch eine chemische Verwandt-

schaftskraft zu Hülfe.

Von ähnlicher Art sind die Ansichten, welche man sich über die Absorption durch Flüssigkeiten gebildet hat. In älteren Zeiten schrieb man Alles auf Rechnung der Affinität oder chemischen Verwandtschaftskraft; nachdem indess Henry das nach ihm benannte Gesetz über den Einfluss des äußeren Drucks entdeckt hatte, suchte Dalton in seiner Theorie die gewissermaßen entgegengesetzte Meinung zu vertheidigen, dass die Flüssigkeiten sich bei den Absorptionen ganz wirkungslos verhalten, nur in ihre Poren die durch äußern Druck eingezwängten Gase aufnehmen. Er theilte jedoch gleich anfangs die Gase in solche, welche sich chemisch mit den Flüssigkeiten verbinden, und in solche, die es nicht thun, die bei Aufhebung des Drucks vollständig aus den Flüssigkeiten entweichen; blos auf letztere dehnte er seine Ansicht aus. Die Verschiedenheit der Menge, in welcher ein und dasselbe Gas von mehren Flüssigkeiten absorbirt wird, ist nach ihm eine Folge der Verschiedenheit des Abstandes zwischen den Theilchen dieser Flüssigkeiten, dagegen die Verschiedenheit der Menge, in welcher ein und dieselbe Flüssigkeit die einzelnen Gase verschluckt, eine Folge des verschiedenen Gewichts der Gastheilchen. Ueberdies glaubte er aus Henry's Versuchen das Gesetz ableiten zu können, dass die Volume, welche von den minder verschluckbaren Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck von Einem Volume irgend einer Flüssigkeit absorbirt würden, sich wie die Würfeln der Zahlen 1, 1/2, 1/5, 1/4, 1/5 u. s. w. verhielten.

Saussure's Versuche haben diesen letzten Satz widerlegt, und außerdem gezeigt, dass das Verhältniss, in welchem irgend zwei Gase einzeln von einer Flüssigkeit absorbirt werden, nach der Natur der Flüssigkeit verschieden ist, während es doch constant seyn müsste, wenn die Größe der Absorption Eines Gases, in Bezug auf mehre Flüssigkeiten betrachtet, bloß von der Größe der Poren dieser Flüssigkeiten bedingt würde. Diese Thatsache, verbunden mit der, dass die Absorption mehrer Gase in Bezug auf Eine Flüssigkeit sich gar nicht wie das Gewicht der Gastheilchen (was doch nur das Atomgewicht dieser Theilchen seyn könnte) verhält, so wie auch die Unwahrscheinlichkeit der Annahme, dass die Ungleichheit der Absorption Eines Gases in Bezug auf mehre Flüssigkeiten bloß durch die Größe der Poren dieser bedingt werde (nur die Erfahrung, dass die specifisch leichteren Flüssigkeiten in der Regel die stär ker verschluckenden sind, spräche für sie), hat seitdem zu der Ansicht geführt, dass die Flüssigkeiten sich bei der Absorption nicht leidend, sondern thätig verhalten, eine nach ihrer chemischen Natur verschiedene

Affinität auf die Gastheilchen ausüben.

So weit stimmen wohl gegenwärtig die meisten Physiker und Chemiker überein, doch hat Dalt on seine Theorie keineswegs ganz aufgegeben, sondern in späterer Zeit nur etwas modificirt. Nach dieser modificirten Theorie ist die Absorption eines jeden Gases durch eine Flüssigkeit theils chemisch, theils mechanisch, in einem Verhältniss, das von der chemischen Natur des Gases und der Flüssigkeit bedingt wird und sehr verschieden seyn kann, so dass vielleicht der chemisch gebundene Theil gegen den mechanisch gebundenen, oder dieser gegen jenen sehr groß ist, ohne dass darum doch der andere ganz verschwindet. Für chemisch

gebunden sieht Dalton den Theil des Gases an, der sich durch Druckverminderung oder Temperaturerhöhung nicht austreiben lässt; das Uebrige ist nach ihm mechanisch eingezwängt. Bei Absorption des Kohlensäuregases wäre demnach der chemisch gebundene Theil sehr klein,

bei der des Chlorwasserstoffgases dagegen sehr groß.

Diese Ansicht hat sicher Manches für sich, allein näher betrachtet erweist sie sich auch mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Denn einerseits ist die Menge des Theils, welcher nach Aufhebung des Drucks oder nach Erhitzung bis zum Sieden in der Flüssigkeit zurückbleibt, bei einigen Gasen, z. B. der Kohlensäure, so gering, und bei andern, z. B. dem Chlorwasserstoffgase, wo er allerdings viel bedeutender ist, so wenig mit einem Atomenverhältniss vereinbar, dass man die mit diesem Antheil beladene Flüssigkeit nach unsern heutigen Begriffen schwerlich als eine chemische Verbindung ansehen kann. Andererseits ist die Zersetzbarkeit durch Aufhebung des Drucks oder Erhöhung der Temperatur eine Eigenschaft, die auch bei ächt chemischen Verbindungen angetroffen wird*), und also nicht geradezu als Kennzeicheu sogenannter mechani-

scher Verbindungen aufgestellt werden darf.

Das Einzige, was sich beim gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen ließe, wäre vielleicht: dass die Absorptionen der Gase durch dieselben Kräfte zu Stande kommen, welche wir als Ursache der ächt chemischen Verbindungen betrachten, dass sie aber in den Fällen, auf welche wir schon zu Anfange dieses Artikels den Namen Absorption beschränkt haben, zu schwach sind, um die Spannkraft oder Elasticität der Gase vollständig zu überwinden, und dass daher ein äußerer Druck, wie er aus der Elasticität des nicht absorbirten Gastheils entspringt, erforderlich ist, damit eine Verbindung gebildet werde, auf deren Bestandttheilsverhältniss denn natürlich die Größe dieses äußeren Drucks vom unmittelbarsten Einfluss seyn muss. Nach dieser Ansicht ist erklärlich, warum Temperaturerhöhung, da sie die Spannkraft des absorbirten Gastheils steigert, die Absorption schwächen muss, wenn nicht zugleich die Spannkraft des unverschluckten Gastheils zu gleicher Zeit erhöht wird; weshalb unter dem zwei - und dreifachen Druck auch doppelt und dreimal so viel Gas absorbirt wird, als unter dem einfachen; und wie die Gase, welche am leichtesten den tropfbar flüssigen Zustand annehmen, auch die verschluckbarsten sind. Findet eine Anziehung zwischen dem starren oder flüssigen Körper und dem Gase statt, so begreift man ferner, dass sie nach der Natur der beiden Factoren verschieden seyn muss, und eben so sieht man die Möglichkeit ein, dass, wenn durch große Verdünnung eines Gases die Spannkraft desselben sehr geschwächt worden ist, die Anziehung des festen oder flüssigen Körpers stark genug werden kann, um diese Spannkraft ganz zu überwältigen. Ob dann eine ächt chemische Verbindung zu Stande komme, wie in anderen Fällen einer völligen Vernichtung der Spannkraft des Gases, z. B. bei der Absorption des Chlorgases durch Metalle; oder ob die gebildete Verbindung blos adhäsiver Natur sey, wie bei den von der Kohle zurückgehaltenen Gasen, mag hier dahin gestellt bleiben, da sich doch darüber nichts

^{*)} Aufser den früher bereits angeführten Beispielen gehört hierher unter Anderm auch das Verwittern der Salze in trockner Luft, was beweist, dass das Kristallwasser häufig auch zum Theil durch äußeren Druck, nämlich durch den Druck des in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfs, in den Kristallen zurückgehalten wird.

Entscheidendes sagen lässt. Wir wollen hier nur bemerken, dass die Absorption, wenn sie durch einen flüchtigen Körper, z. B. Wasser, geschieht, unstreitig ein sehr verwickelter Process ist, vor Allem in hoher Temperatur, und dass man deshalb aus der Beständigkeit des Bestandtheilsverhältnisses, welches solche mit Gas beladene Flüssigkeiten, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und der wasserhaltige Alkohol, beim Sieden darbieten, so lange nichts über die Natur der Verbindung folgern kann, als man noch nicht alle darauf Einfluss habenden Umstände ermittelt hat. Entliefse das Wasser bei irgend einer gewissen Temperatur und unter einem gewissen Druck seinen eignen Dampf mit derselben Leichtigkeit, wie das Gas, welches es absorbirt hat, so ist klar, dass ein constantes Verhältniss zwischen Wasser und Gas eintreten wird, ohne dass beide gerade chemisch mit einander verbunden zu seyn brauchen. Die Beständigkeit des Verhältnisses zwischen Wasser und Gas in der bei 110° siedenden Chlorwasserstoffsäure könnte möglicherweise einen solchen oder ähnlichen Grund haben, zumal das Verhältniss mit keinem Atomenverhältniss vereinbar ist, wiewohl andererseits die Verdichtung, welche augenblicklich zwischen Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas eintritt, unläugbar die chemische Wirkung zwischen beiden Körpern darthut.

Ehe wir diesen Artikel verlassen, müssen wir noch einer Schwierigkeit erwähnen, die sich der sonst so annehmlichen Theorie von einer Anziehung entgegen zu stellen, und dafür der Daltonschen das Wort zu reden scheint. Diese Schwierigkeit besteht darin, dass der absorbirte Antheil bei allen Gasen, von denen die Flüssigkeit weniger als ihr eigenes Volum verschluckt, sich gegen den nicht absorbirten Theil in einem verdünnten oder ausgedehnten Zustande befindet, also eine schwächere Spannkraft als dieser besitzt, sobald man nämlich annimmt, der absorbirte Theil erfiille den von der Flüssigkeit eingenommenen Raum wie einen leeren. Es ist klar, dass man in dieser Annahme nicht mehr von einer Anziehung der Flüssigkeit zu dem Gase sprechen könnte, sondern dass man der Flüssigkeit eine Abstofsungskraft beilegen müsste, welche die Spannkraft des absorbirten Gastheils bis zur Gleichheit mit der des unabsorbirten Theils verstärkte. Es ist aber auch eben so klar, dass die Annahme, das Gas erfülle die Flüssigkeit gleich einem leeren Raum, etwa nach Art wie es ein anderes Gas durchdringen würde, eine ziemlich unwahrscheinliche ist, die erst näher begründet werden müsste, bevor man darauf eingehen könnte, die daraus für die Absorptionstheorie entspringende Schwierigkeit beseitigen zu wollen.

Absorption des Lichts s. Farbe.

Absorption der Wärme s. Wärme latente.

Absprengen s. Glassprengen.

Absterben. Ein Ausdruck, den man nur vom Zucker gebraucht Zuweilen bezeichnet man damit das Erstarren seiner heißen, syrupdicken Lösung im Wasser zu einer festen und dichten Masse, gewöhnlich aber den Uebergang eines festen, dichten und klaren Zuckers, wie er als Bonbon und Gerstenzucker bekannt ist, zu einer trüben, leicht zerbröcklichen Masse, die sich bei näherer Betrachtung aus lauter kleinen, gegen die Oberfläche senkrecht stehenden Fasern zusammengesetzt erweist. Dieser Uebergang aus dem dichten in den kristallinischen Zustand ist sehr

merkwürdig, weil die Masse dabei nicht aufhört, starr zu seyn. Wir werden unter dem Artikel Kristallisation noch auffallendere Beispiele von solcher Beweglichkeit starrer Theilchen an Mineralien und Salzen beibringen. Jener Uebergang fängt übrigens an der Oberfläche des Zuckers an, und schreitet von da nach innen fort; wie man dies an etwas alten Bonbons sehr deutlich sehen kann; zerbricht man sie, so zeigen sie in der Mitte gewöhnlich noch einen festen Kern mit Glasbruch, ringsum aber eine trübe, faserige, leicht zerreibliche Hülle; die Dicke dieser Hülle nimmt mit der Zeit fortwährend zu, bis zuletzt aller feste Zucker in die zerreibliche Masse verwandelt ist. Man hat noch nicht ermittelt, ob der Zucker bei dieser Umwandlung Wasser aus der Atmosphäre aufnimmt; auch ist unbekannt, wie viel Wasser derselbe als Bonbonschon enthält.

Abstrich. Wenn man das aus Bleiglanz oder andern Bleierzen dargestellte Blei (Werkblei), um das darin enthaltene Silber zu gewinnen, abtreibt, d. h. unter Zutritt der atmosphärischen Luft so lange im Fluss erhält, bis nur noch das Silber metallisch zurückgeblieben, alles Blei aber oxydirt oder in Glätte verwandelt worden ist, so findet sich, dass das Bleioxyd zu Anfang der Operation von anderer Beschaffenheit ist, als im weiteren Fortgang derselben. Diese ersten Portionen des Oxyds, deren Verschiedenheit von der später sich bildenden reinen Glätte blos durch die dem Werkblei beigemengten fremden Stoffe veranlasst wird, heißt man Abstrich, und sie werden zu gehöriger Zeit mittelst einer eigenen Kratze von der flüssigen Masse abgenommen. Der erste Abstrich, den man auch Abzug (crasse, écume de plomb) nennt, ist schwarz und sehr unrein. Seine Bestandtheile wechseln nach den Beimengungen des Werkbleis; Berthier fand in 101,4 Abzug von der Grube Poulaouen 35,1 Bleioxyd, 4,8 Antimonoxyd. 4,6 Kupferoxyd, 5,4 Eisenoxyd; 5,0 Zinkoxyd, 6,8 Schwefel, 5,8 Kieselerde, 0,8 Thonerde, 0,7 Kalk und 32,4 metallisches Blei; zuweilen enthält er auch Nickel- und Arsenikoxyd. Der zweite oder eigentliche Abstrich, auch schwarze Glätte (litharge noire) genannt, ist auch noch schwarz und unrein. Außer Bleioxyd hat man in ihm gefunden: Schwefelblei, Bleivitriol, Kupferoxyd und Schwefelantimon. Ueberdies enthält er immer eine beträchtliche Menge Silber beigemengt, weshalb er auch nicht in den Handel gebracht, sondern für sich aufbewahrt und weiter bearbeitet wird. In dem Abstrich von Poulaouen fand Berthier 84,4 Bleioxyd, 9,0 Antimonoxyd, 8,0 Kupferoxyd und 5,0 Schwefel. Auch die nach diesem Abstrich sich bildende Glätte ist noch kein reines Bleioxyd; sie enthält immer etwas Kieselerde, Kupferoxyd und Spuren von Silber,

Abtreiben (Cupellatio. — Coupellation). Eine sinnreiche und uralte Operation, durch welche man Silber und Gold von den ihnen beigemengten unedlen Metallen trennt, indem man die Legirung in einem porösen Gefäße zum Schmelzen bringt und so lange darin erhält, bis die Beimischungen jener edlen Metalle auf Kosten des Sauerstoffs der Luft vollständig in Oxyde verwandelt und letztere von dem Gefäße eingesogen worden sind. In dieser Einsaugung oder Infiltration der gebildeten Oxyde besteht das Eigenthümliche des Abtreibens; im Uebrigen kommt diese Operation mit einer andern überein, welche häufig im Großen angewandt und das Verschlacken (Scorification) genannt wird. Zum Abtreiben ist erforderlich, dass die Legirung leicht schmelzbar sey, ihr unedler Theil sich leicht oxydiren lasse, und das gebildete Oxyd leicht

67

und vollständig von dem Gefäse eingesogen werde, ohne dass Silber mit folgt. Besitzt die Legirung diese Eigenschaften nicht schon an sich, so müssen sie ihr durch Hinzufügung eines leicht oxydirbaren Metalls ertheilt werden, und dies geschieht, wie die Erfahrung gelehrt hat, am Besten durch einen Zusatz von Blei, auch von Wismuth, das man jedoch sehr selten anwendet. Das käufliche Silber, wenn daraus auf diesem Wege das Kupfer abgeschieden werden soll, bedarf daher eines Zusatzes von Blei, das silberhaltige Blei natürlich aber nicht. Das unreine Gold kann dagegen nicht abgetrieben werden, wenn nicht außer dem Blei auch Silber zugesetzt wird. Hieraus erhellt, dass das Abtreiben nur auf gewisse Legirungen eingeschränkt ist. Es wird übrigens sowohl im Kleinen als im Großen angewandt, und fällt demgemäß einerseits der Probir- und andererseits der Hüttenkunst anheim; indess kommt auch der wissenschaftliche Chemiker in den Fall, bei Löthrohrversuchen Gebrauch von dieser Operation machen zu müssen.

I. Abtreiben im Kleinen; Kupelliren.

Das Abtreiben im Kleinen oder das Kupelliren macht einen Theil der Probirkunst oder Docimasie aus. Die Geräthe, welche eigens dazu erfordert werden, sind wesentlich Kapellen und ein Probirofen.

Die Kapellen (Kupellen, Coupelles) sind schalenförmige Gefälse, welche zur Schmelzung der Legirung und zur Einsaugung der dabei gebildeten Oxyde dienen. Sie müssen ein lockeres Gefüge haben, damit die Oxyde leicht eindringen, zugleich aber auch eine hinreichende Festigkeit, damit man sie, ohne Gefahr des Zerbrechens, handhaben könne; und überdies dürfen sie vom Blei- und vom Wismuthoxyd weder geschmolzen noch angefressen werden. Es giebt sehr viele Substanzen, welche diese Bedingungen erfüllen, und deshalb zur Verfertigung der Kapellen benutzt werden können; wirklich angewandt werden aber nur drei: Kalkmergel, Holzasche und Knochenasche, vorzüglich die letztere. Um sie zu bereiten werden Knochen, geschichtet mit Holzkohlen, verbrannt und geglüht, bis alle thierischen Substanzen vollständig eingeäschert und der Rückstand vollkommen weiß ist. Dieser wird nun gepülvert, durchgesiebt, ausgelaugt, um alles Lösliche von ihm zu entfernen, geschlämmt und getrocknet. Die so erhaltene Knochenasche, im Wesentlichen phosphorsaurer Kalk, gemengt mit einigen Procenten kohlensauren und ätzenden Kalks, wird hierauf mit Wasser zu einem Teige angerührt, aus dem jetzt die Kapellen verfertigt werden. Zuweilen, aber sehr selten, setzt man etwas Thon hinzu, um der Masse mehr Consistenz zu geben.

Das Formen der Kapellen geschieht mittelst einer Vorrichtung, welche man das Kapellen futter (Moule) nennt. Sie besteht aus zwei Theilen:

1) der Nonne N (Fig. 7, Taf.l.), einem hohlen Messing cylinder, der inwendig die Form eines abgestumpften Kegels besitzt, mit einem beweglichen Boden B von Blei versehen ist, und zur Aufnahme des Teiges dient, mit dem er fast gefüllt wird; 2) dem Mönch M, einem unten halbkugelförmig abgerundeten und dort wohl polirten Stempel von Stahl oder Messing, der durch einige Schläge mit einem hölzernen Hammer in den die Nonne füllenden Teig fest eingestampft wird, und so die innere Fläche der Kapelle bildet. Damit der Mönch beim Abheben nicht an der Masse haften bleibe, reibt man ihn unten mit etwas Oel oder Talg ab, oder noch besser bestreut den in die Nonne gebrachten Teig mit sehr feiner und trockner Knochenasche (Kläre). Um die geformte Kapelle aus der Nonne

zu schaffen, schlägt man entweder sanst gegen deren Boden, oder setzt sie auf ein cylindrisches Stück Holz von geeignetem Durchmesser und drückt sie nieder, wobei denn der Boden und die Kapelle auf dem Holze stehen bleiben.

Hierauf werden die Kapellen getrocknet, erst langsam in gelinder Wärme, z. B. auf einem Stubenofen, dann in schwacher Glühhitze unter der Muffel eines Probirofens, um so alle Feuchtigkeit zu vertreiben. Die letztere Operation, welche man kurz vor dem Gebrauch der Kapellen unternimmt, nennt man Abäthmen; es versteht sich von selbst, dass die Kapellen dabei auf ihrer Innenseite keine Risse bekommen dürfen.

Die Größe der Kapellen richtet sich nach dem Bedürfniss; die kleinsten halten 3/4, die größten 11/2 Zoll im Durchmesser. Eine gute Kapelle wird etwas mehr als ihr eignes Gewicht an Blei aufnehmen

können.

Um Kapellen von guter Beschaffenheit zu erhalten, ist übrigens nöthig: 1) dass die Knochenasche, mit der sie bereitet worden, einen gewissen Grad von Feinheit habe; 2) dass der Teig weder zu dünn noch zu steif sey, und 3) dass das Zusammendrücken desselben in der Nonne mit einer gewissen Kraft geschehe. Eine zu grobe, zu wenig angefeuchtete oder zu schwach eingestampfte Knochenasche giebt Kapellen, welche fast keinen Zusammenhalt haben und zu poröse sind. Sie zerbrechen bei der geringsten Veranlassung dazu, und was noch schlimmer ist, sie lassen fast immer einen Theil des Metalls in unwahrnehmbaren Kügelchen, in ihre Masse eindringen, wodurch ein merklicher Verlust und ein fehlerhaftes Resultat entsteht. Ist dagegen das Pulver zu fein, der Teig zu feucht und zu stark zusammengeschlagen, so bekommen die Kapellen zu viel Festigkeit und zu wenig Porosität; dann nehmen sie zwar kein Metall auf, saugen aber dafür das Oxyd zu langsam ein, so dass das Abtreiben sehr schwierig von statten geht.

Von den Kapellen nur in der Form verschieden sind die Probirtuten und Röstscherben, die indess nicht zum Kupelliren gebraucht

werden.

Der Probirofen oder Muffelofen (Fourneau de coupelle ou à moufle). Der wesentlichste Theil dieses Ofens ist eine kurze, der Länge nach, halb cylindrische, halb platte und an einem Ende geschlossene Röhre, Muffel (Moufle) genannt, die man in Fig. 8, Taf. I von der Seite und in Fig. 9 von vorne abgebildet sieht. Sie dient, mit der platten Seite als Boden, zur Aufnahme der Kapellen und der darin enthaltenen Substanzen, die so, ohne directe Berührung mit dem Feuer und unter Zutritt der Luft, einer mäßigen Rothgluth ausgesetzt werden können. Im Allgemeinen verfertigt man die Muffeln entweder aus Gusseisen oder aus hessischer Tiegelmasse, jedoch immer aus einem Stück, und sie sind entweder bis auf die vordere Oeffnung, das Mundloch, ganz geschlossen, oder zur Seite und hinten mit einigen rundlichen oder schlitzförmigen Löchern versehen. In den Probiröfen, zum Behufe des Kupellirens, wendet man aber nur irdene Muffeln an, und zwar immer die mit Löchern versehenen, damit der Zutritt der Luft, der zu dieser Operation unumgänglich ist, möglichst befördert werde. Zu gleichem Zweck hat man auch wohl die Muffeln mit einem doppelten Boden und einer doppelten Hinterwand versehen, und in die innere Hinterwand ein Loch angebracht, wie man es in A Fig. 10, Taf. I angedeutet findet, so dass die vorn bei B in den Zwischenraum eingetretene und darin erhitzte Lust

69

durch die Muffel streichen muss. Die Größe der Muffeln richtet sich nach der des Ofens; die kleinsten sind etwa 6 Zoll lang, 3 Zoll breit und 3 Zoll hoch, die größten 18 Zoll lang, 10 Zoll breit und 6 Zoll hoch. Ursprünglich mag man wohl die Muffeln in einem frei brennenden Kohlenbaufen erhitzt haben, und noch jetzt wendet man sie zu gewissen chemischen Untersuchungen, bei denen man, geschützt vor einfallender Asche, in einem offenen Gefäße glühen oder rösten will, unmittelbar, ohne Ofen an, indem man sie, auf einen Dreifuß gelegt und mit Ziegelsteinen umstellt, von allen Seiten mit Feuer umgiebt. Allein schon sehr früh hat man sie, zum Behufe des Erzprobireus, in verschieden gestaltete, wenngleich sehr unvortheilhaft construirte Oefen von Thon, Eisenblech oder Mauerwerk eingeschlossen, und bereits im sechszehnten Jahrhundert, zu den Zeiten Agricola's und Erkers, waren diejenigen Probiröfen ziemlich verbreitet, welche, mit geringen Abänderungen und Verbesserungen, noch heute im Gebrauch sind.

Die jetzigen Probiröfen sind entweder beweglich oder unbeweglich. Erstere haben den Vorzug, dass man sie überall hinstellen kann, wo man sie gebrauchen will. Sie werden entweder von Eisen oder von Thon

verfertigt.

Einen solchen tragbaren eisernen Probirofen, wie er von dem Metallurgen Schlüter angegeben ist und noch vielfältig gebraucht wird, sieht man in Fig. 11 und 12, Taf. I, von vorne und im Durchschnitt von der Seite abgebildet. Er ist inwendig mit feuerfestem Thon ausgefüttert. Die Muffel wird durch die für sie bestimmte Oeffnung B in den Ofen geschoben, mit ihrem Boden auf zwei Eisenstäben ruhend, die quer durch den Ofen gehen, um so zugleich als Träger für ein Eisenblech zu dienen, auf welches die Kapellen vor und nach der Kupellation gestellt werden können, damit sie nicht von zu plötzlichem Temperaturwechsel leiden. Die Eisenstäbe stecken lose im Ofen, damit sie, wenn sie abgenutzt sind, leicht durch neue ersetzt werden können. Die zwischen der Muffel und der Oeffnung B gebliebene Fuge wird sorgfältig mit feuerfestem Thon verstrichen. Die Räume A und C (Fig. 12), welche nur durch die Muffel geschieden sind, dienen zur Aufnahme des Brennmaterials, der Holzkohlen. Diese werden im ganzen Verlauf der Arbeit von oben eingeschüttet, und zu Anfange derselben durch glühende Kohlen oder brennende Holzspäne, die zuvor in den unterrn Raum A gebracht worden sind, in Brand gesetzt. Sorgt man von Zeit zu Zeit mit einem Haken dafür, dass die Kohlen beim Niederbrennen in den untern Raum gelangen, was, wenn sie die rechte Größe haben, zum Theil von selbst geschieht, und schüttet überdies fleisig Kohlen nach, so findet sich die Muffel, mit Ausnahme ihres Mundlochs, nach allen Seiten von der Gluth umgeben. Einen Rost für das Feuer hat dieser Ofen nicht; zur Verstärkung des Luftzugs pflegt man aber auf diesen und ähnliche Oefen eine Haube (Dom) mit Rauchrohr aufzusetzen. Zur Regulirung des Feuers sind sowohl die Zuglöcher A und C (Fig. 11) als auch das Mundloch der Muffel B mit Schiebern s versehen, wodurch man diese Oeffnungen nach Erforderniss ganz oder theilweis verschließen kann. Beim Gebrauch wird dieser Ofen, der keine Füsse hat, unter einen Rauchsang gestellt, auf einen Feuerheerd von solcher Höhe, dass man die Vorgänge in der Muffel bequem beobachten kann. Er muss so gestellt werden, dass der Boden der Muffel genau horizontal liegt.

Von ähnlicher Einrichtung sind die theils vierseitigen, theils runden

Oefen aus feuerfestem Thon (Chamotthon), welche man in neuerer Zeit in verschiedener Größe anwendet. Einen vierseitigen von dieser Art sieht man in Fig. 13 und 14, Taf. I, abgebildet. M ist die Muffel, die auf der Vorderwand des Ofens und auf einem durch die Hinterwand einzuschiebenden Thonstück ruht. A ist der Aschenfall, der mit einem eisernen Rost versehen ist; B der Feuerraum und C die Haube (der Dom), die durch zwei Ausschnitte, wie e, in ihrer richtigen Stellung gehalten wird, und vorne mit der halbkreisförmigen Oeffnung D zum Einschütten der Kohlen versehen ist. (Die kleineren runden Thonöfen, die indess keine starke Hitze geben, haben sowohl in der Haube als unter der Muffel drei Zuglöcher.) Diese Oeffnung, so wie das Windloch P der Muffel und die untere Oeffnung A sind durch Thonstücke verschließbar. Zur Verstärkung des Feuers wird auf den Dom die Zugröhre F gesetzt, welche mit einem Schofs, einem Schieber H und der Gallerie G versehen. Schofs und Schieber dienen blofs zur Regulirung des Feuers, die Gallerie aber hat den Zweck, dass man die Kapellen zum An- oder Abwärmen daraufsetzen könne.

Aufrye und d'Arcet haben einen elliptischen Probirofen angegeben, der weniger Brennmaterial als die oben beschriebenen erfordern soll, ihnen aber im Ganzen so ähnlich ist, dass wir ihn hier übergehen können. Dagegen verdient hier noch der Ofen von Aikin erwähnt zu werden, dessen Einrichtung man ohne Beschreibung aus der Fig. 15, Taf. I begreifen wird. Er unterscheidet sich wesentlich von allen übrigen Probiröfen, dass er keine Muffel hat, sondern statt deren einen am Boden durchbohrten Tiegel, in welchem auf einem Rost die Kapelle steht. Auch der Ofen ist von unten durchbohrt, um so einen hinlängli-

chen Luftstrom zu erzeugen.

Außerdem gebraucht man an Geräthen zum Abtreiben: Kohlenhaken, größere und kleinere Zangen, um die Kapellen in die Muffel zu setzen und heraus zu nehmen, u. s. w., kleine Löffel, um gekörntes Blei in die Kapellen einzutragen, und eine Glasscheibe, oder Maske mit Glasaugen, um die Vorgänge in der Muffel, ohne Belästigung von der Hitze, beguem beobachten zu können.

Abtreiben des Silbers.

Am häufigsten wird das Abtreiben mit silberhaltigen Legirungen oder Erzen vorgenommen, und das Verfahren hiebei kann zugleich als Muster für alle übrigen Fälle dieser Operation angesehen werden. Wir wollen daher zunächst das Abtreiben des Silbers beschreiben.

Zuerst muss dafür gesorgt werden, dass der Probirofen an einen Ort gestellt sey, wo ein regelmäßiger Luftzug statthaben könne, so dass die erhitzten Gase aus der Mündung des Ofens einen ungehinderten Abzug in eine Esse finden, und die Zuströmung der Luft nicht durch Gegenzug gestört werde. Hierauf heizt man den Ofen und setzt die Kapellen in die Muffel, gewöhnlich so, dass die größeren nach hinten zu stehen kommen, wenn sie aber rasch erhitzt werden sollen auch wohl auf einander, in welchem Falle man sie dann vor dem Gebrauch mit einer elastischen Zange sanft anfassen und zurechtstellen muss. Sobald sie heiß sind und das Innere der Muffel schwach weiß glüht, entfernt man mittelst eines Blasebalgs alle oben in die Kapelle gefallenen Asche - und Staubtheilchen, und bringt nun die abzutreibende Substanz hinein.

Diese Substanz, eine Legirung oder Verbindung von Silber, ist ent-

Abtreiben.

71

weder von der Beschaffenheit, dass sie für sich abgetrieben werden kann, oder erfordert dazu eines Zusatzes von Blei. Im ersten Fall fasst man die Substanz mit einer Zange (Kluft), und legt sie sanft in die Kapelle; im zweiten aber wickelt man sie in ein Stück Bleifolie von angemessenem Gewicht, und bringt sie mit diesem in die Kapelle; auch legt man wohl zuerst die nöthige Menge Blei in die Kapelle, und fügt erst nachdem es sich in vollem Fluss befindet die abzutreibende Substanz hinzu, jedoch mit sorgfältiger Vermeidung jeder zu starken Erschütterung des Bleibades, damit durch Umherspritzen nichts verloren gehe. Besteht die abzutreibende Substanz aus kleinen Stücken, aus Körnern oder einem Pulver, so wickelt man es in ein Stück Fliefspapier, oder besser, um jedes Aufspritzen zu verhüten, in ein Stück sehr dünner Bleifolie, giebt dem Päckchen eine ungefähr halbkugelförmige Gestalt, und drückt es sanst in das Bleibad ein, ohne jedoch die Kapelle damit zu ritzen. Zuweilen thut man auch die Substanz in ein eisernes Löffelchen und lässt sie aus diesem nach und nach in das fließende Blei fallen. Dies Verfah-

ren führt aber leicht Verluste herbei. Nachdem die Kapellen getüllt sind, verschließt man entweder mittelst der Thür oder mittelst einiger großen Stücke brennender Kohlen auf einige Augenblicke den Ofen, damit die schmelzenden Metalle die Temperatur der Muffel annehmen, und öffnet ihn dann wieder, damit Lust hinzutrete. Das Bleibad ist nun gut bedeckt (découvert), d. h. besitzt eine convexe, ganz glatte, schlackenfreie Oberfläche Sobald diese mit der Luft in Berührung kommt, hellt sie sich sehr auf, and zeigt leuchtende, farbenspielende Puncte, welche auf ihr herumschwimmen und gegen den Rand hin untertauchen (man sagt, das Blei treibe). Diese Flecke sind geschmolzenes Beioxyd, welches sich unaufhörlich bildet und das Metall mit einer sehr dünnen, aber doch in Dicke veränderlichen, farbenspielenden Haut überzieht. Die geschmolzene Glätte hat die Eigenschaft, die Kapellen zu benetzen, und wird daher von dieser, sobald sie hinreichend poröse ist, rasch absorbirt, so dass die Metalllegirung sich jeden Augenblick entblößt, um sich sogleich wieder zu oxydiren. Dadurch entsteht auf der Oberfläche eine fortwährende Bewegung von der Mitte aus nach dem Umfang hin. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus den Kapellen ein sichtbarer Rauch, welcher in der Muffel umherzieht. Dieser Rauch ist Bleidampf, der in der Luft verbrennt. Bald darauf gewahrt man auf der Kapelle rings um das Metall einen ringförmigen Fleck, der fortwährend wächst und sich endlich bis zu den Rändern erstreckt. So wie die Operation vorschreitet, nimmt das Bleibad ab; es rundet sich immer mehr und mehr, die glänzenden Punkte auf demselben werden immer größer und in ihren Bewegungen rascher; endlich, wenn die letzten Bleitheilchen sich abscheiden, scheint das Korn in eine schnelle Axendrehung zu gerathen; es wird sehr glänzend und zeigt auf seiner Oberfläche farbige Streifen mit allen Abstufungen der Regenbogenfarben. Hierauf hört plötzlich alle Bewegung auf, alle Farben verschwinden und das Korn wird matt; es wird dadurch fast unsichtbar, allein nach wenigen Augenblicken kommt es mit noch hellerem Glanz als früher wieder zum Vorschein, und zeigt nun das Ansehen des reinen Silbers. Dies Hervortreten des reinen Silberglanzes nennt man den Blick (éclair, fulguration, coruscation). Das Silber ist dann so rein, als es durch das Abtreiben erhalten werden kann.

Ein wesentliches Erforderniss zum Gelingen dieser Operation ist die

Regulirung der Hitze. Da das Silber merkbar flüchtig ist, so muss man, um möglichst wenig von demselben zu verlieren, das Abtreiben bei keiner zu hohen Temperatur vornehmen; andererseits aber muss doch die Hitze so stark seyn, dass die Glätte gut fließe, damit sie von der Kapelle absorbirt werden könne; auch würde bei zu geringer Hitze die Operation zu lange dauern, und dadurch der Verlust an Silber leicht eben so beträchtlich werden, als bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Hitze zu stark ist, wenn die Kapellen hell rothglühen, und man nur mit Mühe die metallischen Substanzen darin erkennen kann; wenn ferner wenig Rauch sichtbar ist, und derselbe sich bis zur Wölbung der Muffel erhebt. Dagegen ist die Hitze zu schwach, wenn der Rauch sich dick und schwer erweist, er auf dem Boden der Muffel gleichsam herumkriecht, wenn ferner die Bleiglätte zu dickflüssig ist, um absorbirt zu werden, und man sie deshalb in Häufchen und Blättchen sich rings um die Probe anhäufen sieht. Bei zweckmälsigem Hitzegrad ist die Kapelle roth, und nur das geschmolzene Metall

leuchtend und sehr scharf begränzt.

Im Allgemeinen ist es gut, der Probe anfangs heifs zu thun, damit sie gehörig fließe, dann mäßiger zu feuern, und gegen das Ende hin die Hitze wiederum auf einige Augenblicke zu verstärken, um den Blick herbeizuführen. Die starke Hitze zu Anfang der Operation hat keinen Nachtheil, weil das Bleibad dann arm ist und wenig Silber durch Verflüchtigung verliert. Die Verstärkung des Feuers gegen das Ende hat den Zweck, dieletzten Spuren des Bleis, die dem Silber hartnäckig anhängen, zu entfernen; allein diese Verstärkung darf nicht lange dauern, weil sonst der Silberverlust durch Verflüchtigung sehr beträchtlich seyn würde. Treibt man sehr silberarme Substanzen ab, wie es z. B. meistens die Silbererze sind, so kann man ohne Schaden während der ganzen Operation etwas stark feuern. Ueberhaupt ist es besser, dass die Temperatur zu hoch als zu niedrig sey. Um Eine Kapelle etwas abzukühlen, ohne zugleich die Temperatur der benachbarten merklich zu erniedrigen, setzt man neben dieselbe Teste oder kleine Thoncylinder, welche man Instrumente nennt. Auch kann man eine Kapelle, die zu schnell geht, dadurch abkühlen, dass man eine kalte Zange in einigem Abstand darüber hält.

Ein zweites Erforderniss zum guten Erfolg des Abtreibens ist die rechte Geschwindigkeit des Luftstromes. Geht er zu schnell, so erkaltet er die Kapelle, oxydirt zu rasch und kann die Probe ersäusen (noyer); geht er zu langsam, so verzögert er die Operation, die Probe bleibt zu lange auf dem Feuer, und es verfliegt zu viel Silber. Die Uebung allein kann hier den zweckmäßigen Grad von Geschwindigkeit des Luftstroms kennen lehren. Die Geschwindigkeit des Luststroms, welcher durch die Muffel streicht, wenn sie offen ist, hängt ab von den Dimensionen der Einschnitte, die in den Seiten und der Hinterwand der Muffel gemacht sind; allein man kann sie in jedem Augenblicke nach Belieben verringern, dadurch, dass man das Windloch der Muffel durch einige brennende Kohlen theilweise verstopft; auch lässt sich durch Einlegung einiger Kohlen bewirken, dass die Luft an einer Seite mehr als an der andern zuströmt, und dadurch kann man die Oxydation in einigen Kapellen beschleunigen, in andern verzögern.

Erzeugt sich die Glätte zu rasch, als dass sie in dem Maasse von der Kapelle absorbirt werden könnte, oder ist sie zu dickflüssig, was daraus entstehen kann, dass entweder der Ofen zu kalt ist oder andere gleichzeitig gebildete Oxyde ihre Schmelzbarkeit vermindert haben, so häuft sie sich nach und nach auf dem Bleibade an, erstlich als ein Ring am Rande, der aber bald die ganze Oberfläche überzieht. Die Probe wird matt und zeigt keine Bewegung mehr; man sagt dann, sie sey ersäuft. Verfährt man achtsam bei der Operation, so ist es fast immer möglich, diesem Uebel vorzubeugen, wenn man im Moment, wo sich die ersten Anzeigen davon einstellen, die Temperatur der Kapelle erhöht, entweder indem man sie weiter in den Hintergrund schiebt, oder dadurch, dass man den Zug im Ofen verstärkt und gleichzeitig den Zutritt der Luft zur Muffel durch theilweises Verschließen derselben mittelst einiger glühenden Kohlen verringert. Oft lässt sich eine ganz ersäufte Probe wieder herstellen. Fast immer ist es dazu hinreichend, dieselbe unter Abhaltung der Luft stark zu erhitzen, was man durch Verschließung des Ofens und Verstärkung des Feuers bewerkstelligt. Erlaubt der Gang der übrigen Proben nicht das Verschließen der Muffel, so muss man die ersäuste Kapelle mit glühenden Kohlen umgeben, und sie sogar mit einer solchen Kohle, von der man die Asche abgeblasen hat, bedecken. Hat man Ursache, zu glauben, dass es die Menge fremder Oxyde sey, welche die Dünnflüssigkeit der Glätte verringert, so fügt man der Probe eine neue Dosis Blei hinzu. Endlich kann man auch eine ersäufte Probe noch benutzen, wenn man sie als eine vorgängige Verschlackung ansieht. In diesem Falle zieht man die Kapelle, nachdem man sie stark erhitzt hat, heraus, zerschlägt sie nach dem Erkalten, nimmt das Metallkorn auf, reinigt es wohl, indem man mit einem Hammer gelinde daraufklopft und in Wasser reibt, und unterwirft es nun einer abermaligen Kupellation. Wenn sich übrigens eine ersäuste Probe nur schwierig wiederherstellen lässt, darf man das Resultat nicht als sehr zuverlässig betrachten, und es ist daher nothwendig, dasselbe durch einen neuen Versuch zu prüfen.

Zöge man das Probekorn (bouton de retour) unmittelbar nach dem Blick aus der Muffel, so würde es leicht spratzen (rocher, végeter), d. h. sich bekleiden mit warzenförmigen Unebenheiten und kristallinischen Aesten, die aus seiner Oberfläche hervorschießen. Das Spratzen, das, besonders wenn das Korn groß ist, leicht Verluste herbeiführen kann, rührt davon her, dass das plötzlich erkaltete Silber sich oben auf mit einer festen Rinde bedeckt, welche, indem sie sich zusammenzieht, einen Druck auf das noch flüssige Innere ausübt, so dass dieses sich zuletzt mit Gewalt einen Ausweg bahnt, theils auch davon, dass das Silber, so lange es flüssig ist, Sauerstoff absorbirt, den es beim Erkalten wieder entweichen lässt*). Zuweilen ist das Spratzen so stark, dass ein Theil des Silbers als Körnchen in die Höhe geschleudert wird, und natürlich dann verloren geht. Man muss daher die Probe nach dem Blick noch einige Augenblicke im Ofen stehen lassen und sie nach und nach dem Mundloch der Muffel näher bringen, bevor man sie herauszieht, damit die Erkaltung allmälig und langsam geschehe. Diese Vorsichtsmaßregeln sind indess fast überflüssig, wenn das Korn nicht größer als etwa ein starker Nadelknopf ist.

Ob die Probe wohl abgetrieben sey, ersieht man am Korn. Es muss auf seiner Oberfläche keine Unebenheiten zeigen, wohl abgerundet seyn, eine weiße und helle Farbe besitzen, unten eine kristallinische Oberfläche haben und sich leicht von der Kapelle ablösen; ist es dagegen unten glänzend, oben dunkel, und haftet es ganz und gar nicht an der

^{*)} Siehe den Artikel: Absorption, S. 56.

Kapelle, so enthält es Blei. Ist das Silberkorn flach, sind seine Ränder scharf und zeigt es auf der Oberfläche graue Flecken, so war zu der Probe zu wenig Blei genommen worden.

Nach dem Erkalten der Kapelle nimmt man das Korn mit einer Zange heraus, untersucht es mit einer Lupe und reinigt es mit einer Kratzbürste (von dünnem Messingdraht) unten von der etwa noch an-

hängenden Glätte. Dann ist es zur Wägung fertig.

Von dem Gewichte des Silberkorns muss man indess die Menge des Silbers abziehen, welches das zum Abtreiben angewandte Blei bereits enthielt. Niemals ist das Blei ganz f.ei von Silber; das ärmste daran enthält noch 0,00001 bis 0,0001; man muss daher seinen Silbergehalt kennen. Zuweilen kupellirt man neben der Probe eine Portion des angewandten Probirbleis, die genau eben so groß ist, als die der Probe hinzugesetzte, und legt das dabei erhaltene kleine Silberkorn (témoin) mit den Gewichten in die eine Wagschale, um so beim Wägen des Silberkorns der Probe direct deren Silbergehalt zu erfahren.

Es ist indess immer gut, ein möglichst silberfreies Probirblei anzuwenden. Sehr rein ist das Villacher Blei. Hat man dasselbe nicht, so kann man ein gutes Probirblei nach Hjelms Vorschrift bereiten, nach welcher man Glätte in einem Thontiegel (der mit Glasfluss inwendig glasurt ist) schmelzt und, wenn sie in vollem Flusse ist, zu mehren Malen mit Kohlenpulver bestrent. Durch dies Verfahren wird ein Theil des Bleis reducirt, das sich niedersenkt und das Silber größtentheils an sich reißt. Wenn man daher die Operation zu rechter Zeit unterbricht, nach dem Erkalten den Regulus herausnimmt und die übriggebliebene Glätte für sich in einem Kohlentiegel reducirt, so bekommt man einen Bleiklumpen, der zwar nicht ganz frei von Silber ist, aber doch sehr wenig davon enthält.

Um die vom Probirblei erforderlichen Quantitäten (Schweren) mit Leichtigkeit abwägen zu können, pflegt man dasselbe zu körnen und die Körner zu sieben, damit sie von gleicher Größe seyen; letzteres ist nöthig, wenn man viele Proben auf einmal zu machen, und deshalb nicht Zeit zum Abwägen hat. Man bestimmt dann die Bleimenge durch Maaß.

Silberverlust. Die Kupellation giebt nicht in aller Strenge den Feingehalt einer Silberlegirung an. Es findet immer ein Verlust statt, und dieser Verlust ist allemal beträchtlicher, als bei der ähnlichen Operation im Großer, welche man die Treibarbeit nennt*), weil man dabei einen bedeutenden Theil der gebildeten Glätte ablaufen, und nicht von dem Kapellenheerde absorbiren lässt, weshalb die absorbirende Fläche im Verhältniss zu der kupellirt werdenden Masse nicht so groß genommen wird, als bei dem Abtreiben im Kleinen. Man kann also aus den Resultaten einer Kupellation im Kleinen keinen richtigen Schluss auf die Ausbeute der Treibarbeit ableiten. Der Silberverlust entspringt aus drei Ursachen: der Verflüchtigung, der Oxydation und der Eindringung des Silbers in Gestalt kleiner Körner in die Vertiefungen der Kapelle.

Dass beim Abtreiben Silber verflüchtigt wird, erhellt daraus, dass man eine nicht unbedeutende Menge desselben in allen Staubtheilchen findet, die sich auf dem Ofen und im Schornstein ablagern. Das Silber ist schon an sich flüchtig, und wird es noch mehr in seiner Verbindung mit Blei; es wird von den Bleidämpfen mit fortgerissen, und findet sich unter dem pulverigen Produkte, welches man Bleirauch nennt und

^{*)} Siehe S. 85.

durch Oxydation jener Dämpfe in der Luft gebildet wird. Dieser Verlust ist indess unbedeutend, denn selten enthält der Bleirauch mehr als 0,0001 Silber, und beim Abtreiben im Kleinen verflüchtigt sich höch-

stens 0,02 bis 0,03 Blei.

Es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass ein Theil des Silbers, welches man in den zum Abtreiben benutzten Kapellen findet, als Oxyd darin vorhanden ist; denn kein Theil ihrer Masse ist frei davon, und man findet es selbst bis zum Boden. Ueberdies ist bekannt, das das Bleiweiß, welches aus einem mit Bleiglätte bereiteten essigsauren Bleioxyd durch Fällung mit Kohlensäuregas dargestellt ist, Silber enthält, und dass man selbst eine merkliche Menge dieses Metalls in dem schwefelsauren Bleioxyd findet, welches durch Fällung eines solchen essigsauren Bleioxyds mit Alaun erhalten worden ist. An den Kapellen, die zum Abtreiben gedient haben, bemerkt man, dass sie in der Mitte silberreicher sind, als gegen den Umfang hin, und dass sich unter dem Metallkorn immer ein hellgelber Fleck findet, der Silberoxyd zu seyn scheint.

Der bedeutendste Verlust entspringt aber daraus, dass das Silber und seine Legirungen mit Blei die Eigenschaft besitzt, als ungemein kleine Körner in die Poren der Kapelle einzudringen. Dieser Verlust ist um so größer, je lockerer die Masse der Kapelle ist. Bei einer und derselben Menge Silber schwankt er bei verschiedenen Proben nach der Natur der Legirung und nach den Umständen, unter denen diese Proben ausgeführt sind, so dass es nicht möglich, ihn mittelst Berichtigungstafeln genau in Rechnung zu nehmen. Dieser Verlust wächst mit der

angewandten Bleimenge, ohne ihr jedoch proportionirt zu seyn.

Beim Abtreiben silberreicher Substanzen ist der Verlust im Verhältniss zur wirklichen Silbermenge nicht beträchtlich, wiewohl immer sehr merkbar; man schätzt ihn bei den in Künsten gebräuchlichen Silberkupferlegirungen im Durchschnitt auf 0,003. Bei silberarmen Substanzen, wie z. B. beim Bleiglanz und andern im Großen kupellirt werden-

den Mineralien, steigt er aber gewöhnlich auf 0,05.

Die Menge, in welcher eine silberhaltige Substanz zur Probe zu nehmen ist, richtet sich nach dem Silbergehalt. Enthält sie mehr als 0,8 Silber, so nimmt man gewöhlich 0,5 Grm., enthält sie weniger als 0,8, ohne indess silberarm zu seyn, so steigert man diese Menge (prise d'essai) auf 1 Grm.; von silberarmen Mineralien nimmt man 5 bis 10 Grm.

Größe der Kapellen. Aus Erfahrung weiß man, dass eine Kapelle ein fast dem ihrigen gleiches Gewicht an Glätte zu absorbiren vermag. Von dieser Thatsache ausgehend, kann man die zweckmäßige Größe der Kapelle bestimmen, sobald man im Voraus weiß, wie viel Blei man zu einer Probe anzuwenden habe. Man kann indess von einer Kapelle weit mehr als ihr Gewicht an Glätte einsaugen lassen, wenn man sie auf ein Häufchen Knochenasche setzt; wenn dann die Kapelle mit Glätte gesättigt ist, schwitzt letztere durch und zieht sich in die Knochenasche ein. Man pflegt indess dies Mittel selten anzuwenden, weil man dabei ein Ersäufen der Probe zu befürchten hat, selbst wenn man stärker wie gewöhnlich feuert und weniger Luft giebt.

Einfluss fremder Metalle. Die verschiedenen Metalle, welche in der abzutreibenden Legirung befindlich sind, verschlacken sich desto rascher, je oxydirbarer sie sind. Diejenigen, welche viel Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, häufen sich demnach in den ersten Portionen der Glätte an, und machen diese dadurch weniger schmelzbar, und oft unfähig, von der Kapelle absorbirt zu werden. Deshalb bieten die Kupellationen zu Anfange immer mehr Schwierigkeiten dar, als nach Verlauf einer gewissen Zeit. Gegen das Ende besteht die Glätte aus fast reinem Bleioxyd, und kann nur Kupferoxyd enthalten. Eisen, Zinn, Zink u. s. w. oxydiren sich mit solcher Schnelligkeit, dass man Legirungen, die einen bedeutenden Antheil von ihnen enthalten, nicht ohne Ersäufung der Probe abtreiben kann.

Das Ansehen der zu einer Probe benutzten Kapelle liefert Anzeigen über die Natur des mit dem Silber legirt gewesenen Metalls. Reines Blei färbt die Kapelle strohgelb mit einem Stich ins Citronengelbe. Wismuth färbt sie strohgelb mit einem Stich ins Orangegelbe. Kupfer färbt sie grau, schmutzig roth oder braun, je nach seiner Menge. Eisen giebt schwarze Schlacken, welche sich zu Anfang der Operation bilden und den Rand der Kapelle einnehmen. Das Zinn liefert eine graue Schlacke und ersäuft die Probe allemal, wenn es in bedeutender Menge zugegen ist. Zink hinterlässt auf der Kapelle ein gelbliches Häufchen, giebt eine sehr leuchtende Flamme und verursacht Verluste, indem es Silber theils in Dampfgestalt fortführt, theils in kleinen Tröpfchen fortschleudert. Antimon und ein Ueberschuss von schwefelsaurem Blei geben Schlacken, gelb wie Glätte, und bereiten Risse in der Kapelle; wenn sie aber nicht in großer Menge vorhanden sind, werden sie nach und nach von der Glätte absorbirt.

Abtreiben mittelst Wismuth. Schon Dufay fand ums Jahr 1727, dass das Wismuth statt des Bleis zum Abtreiben angewandt werden könne, und seit der Zeit haben Pott, Geoffroy d. J., Sage und Chaudet versucht, es in die Probirkunst einzuführen. Man bedient sich desselben indess selten, nicht nur weil es sehr theuer ist, sondern auch, weil es mehre Unbequemlichkeiten mit sich führt, die beim Blei nicht vorkommen. Die bedeutendste derselben entspringt aus der großen Flüchtigkeit des Wismuths, was zur Folge hat, dass das Metallbad in ein wahres Sieden geräth, und dadurch oft Tröpfchen umhergespritzt werden. Ueberdies giebt das Wismuth seinen Legirungen eine größere Flüssigkeit als das Blei, und dadurch dringen sie leichter in die Poren der Kapellen ein und veranlassen immer einen beträchtlichen Silberverlust. Diese Verluste sind so groß, dass es bei zwei gleichen Kupellationen mit Wismuth fast unmöglich ist, zwei gleiche Silberkörner zu erhalten. Zuweilen ist bei den Kupellationen mit Wismuth der scheinbare Verlust geringer, als bei den Kupellationen mit Blei; allein der wirkliche Verlust ist bei ersteren immer größer. Dies rührt davon her, dass das kupellirte Silber immer einen größeren Antheil vom Wismuth als vom Blei zurück hält. Kersten kupellirte 0,9 Grm. Silber und 0,05 Grm. Kupfer mit 4,0 Grm. Wismuth, und erhielt ein Probekorn von 0,895 Grm. Dieses, abermals mit 2 Grm. Blei kupellirt, reducirte sich auf 0,877 Grm. Bei diesem Versuche betrug demnach der totale Verlust 0,023 Grm., wiewohl der scheinbare bei der ersten Kupellation nur 0,005 Grm. betragen hatte. Mittelst Reduction und Kupellation fanden sich in der ersten Kapelle 0,018 und in der zweiten 0,005 Grm. Silber, in Ganzen also 0,023, was gleich ist dem totalen Verlust. Die mit Wismuth kupellirte Legirung hielt also etwa 0,013 von diesem Metall zurück. Chaudet hat durch zahlreiche Versuche ausgemittelt, dass man diesen Uebelständen abhelfen kann, wenn man bei niederer Temperatur abtreibt und die Kapellen dichter macht, als gewöhnlich, in dem Verhältniss, dass sie bei gleicher Größe sechs Fünftel von letzteren wiegen. Solche dichtere

77

Kapellen verschafft man sich, wenn man die Knochen stärker als gewöhnlich glüht, ihr Pulver durch ein feineres Sieb gehen lässt, den Teig we-

niger anseuchtet und stärker einstampft.

Bei den Kupellationen mit Wismuth ist das Metallbad weniger abgerundet als bei den Proben mit Blei. Die leuchtenden Punkte auf der Oberfläche glänzen minder stark, die Bewegung der Masse ist weniger rasch, der Blick ist hervortretender und kommt rascher zu Stande, das Silberkorn ist nicht immer ganz rund, spratzt selten, kristallisirt niemals und haftet zuweilen etwas an der Kapelle.

Da das Wismuthoxyd ein viel besseres Flussmittel ist, als das Bleioxyd, so gebraucht man, um eine gleiche Menge fremder Metalle in die Kapelle zu führen, viel weniger, etwa halb so viel Wismuth als Blei.

Unreines oder das im Handel vorkommende Wismuth darf nicht zum Abtreiben angewandt werden, weil es sehr flüchtige Substanzen, wie Arsenik, Schwefel u. s. w., enthält, die sich in der Hitze mit großer Schnelligkeit entwickeln und ein beträchtliches Umherspritzen in kleinen Körnchen veranlassen. Es ist daher nöthig, das käufliche Wismuth vor-

her zu reinigen. Dazu giebt es zwei Wege:

1) Die Röstung. Man schmilzt das Wismuth in einem großen Röstscherben bei Zutritt der Luft, und nimmt das auf seiner Oberfläche gebildete Oxyd fortwährend mit einem eisernen Haken ab. Wenn sich eine hinreichende Menge von dem Oxyd gebildet hat, sind Schwefel, Arsenik und alle sehr oxydirbaren Metalle abgeschieden. Man sammelt nun den metallischen Rückstand, reinigt ihn sorgfältig und schmilzt ihn entweder in einem irdenen Tiegel mit etwas Kohle, oder besser in einem mit Kohlenpulver ausgefülterten Tiegel. Dies Schmelzen ist nöthig, weil das Wismuth, wie fast alle Metalle, nach dem Rösten mit Oxyd durchzogen ist. Statt des Röstscherbens kann man sich auch einer Kapelle bedienen; Das Bad bleibt alsdann beständig entblößt, weil das geschmolzene Oxyd in dem Maaße, als es gebildet wird, in die Kapelle zieht.

2) Schmelzung in einem Tiegel, nachdem es zuvor zerstückelt und mit einem Zehntel seines Gewichts an Salpeter gemengt worden ist. Es werden dadurch alle Beimengungen und ein Theil des Wismuths oxydirt, und der Rückstand, der jetzt rein ist, braucht nur noch in einem

ausgefütterten Tiegel umgeschmolzen zu werden.

Abtreiben silberhaltiger Substanzen im Speciellen.

Silber und Blei. — Legirungen aus diesen beiden Metallen, gleichviel in welchem Verhältniss, lassen sich unmittelbar und ohne Schwierigkeit einer Kupellation unterwerfen. Erhitzt man sie im Moment des Blicks ein wenig stark, so bleiben nur Spuren vom Blei beim Silber. Im Durchschnitt enthält das durch Kupellation aus Blei gewonnene Silber ein Procent von ersterem Metall. Durch eine zweite bei hoher Temperatur und mit starkem Luftstrom unternommene Kupellation, welche man das Feinbrennen (raffinage) nennt, kann man ihm noch mehr, aber doch nicht alles Blei entziehen.

Silber und Kupfer. Die Kupellation der Legirungen von Kupfer und Silber kommt am häufigsten vor und ist wegen ihrer Wichtigkeit für den Handel mit edlen Metallen am sorgfältigsten studirt. Sie lässt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, weil das Kupferoxyd niemals so rasch gebildet wird, als dass es nicht von der gleichzeitig entstandenen Glätte mit in die Kapelle geführt werden könnte. Damit dies

aber geschehe, ist ein gewisses Verhältniss von Blei erforderlich, und die Richtigkeit dieses Verhältnisses macht daher einen Hauptpunkt bei diesen Proben aus. Man würde bei einer jeden Legirung dieser Art immer eines guten Erfolges sicher seyn können, wenn man das Maximum von Blei anwendete, d. h. so viel als zur Kupellation einer der Silberprobe gleichen Gewichtsprobe reinen Kupfers erforderlich ist; allein da der Silberverlust mit der Dauer der Operation und mit der Masse der oxydirten Stoffe wächst, so ist es wesentlich, nicht mehr Blei, als gerade nötlig ist, anzuwenden. Eine lange Erfahrung hat gelehrt, dass das Silber vermöge seiner Verwandtschaft zum Kupfer desto mehr Blei gebraucht, je mehr Silber die Legirung enthält, und dass die erforderliche Bleimenge nach der Temperatur verschieden ist.

Schon sehr früh hat man die zu Kupfer-Silber-Legirungen erforderlichen Bleimengen auszumitteln gesucht. Eine der ältesten Bestimmungen in dieser Hinsicht enthält die folgende vom Metallurg Erker gegebene Tafel:

16 Theile Silberkupfer, bestehend aus Silber Kupfer		erfordern Theile Blei	Verhältniss des Kupfers zum Blei	
15,5	0.5	64	1:128	
15	1 of robbin	96	1:96	
14	2	128	1:64	
12 13	4 — 3	160	1:40 - 53	
9 - 12	7 - 4	224	1:32 - 54	
4 - 8	12 - 8	240	1:20 - 30	
1-4	15 - 12	256	1:16 - 21	

Genauere Angaben verdanken wir D'Arcet. Sie sind von Versuchen entnommen, bei denen ein Ofen angewandt wurde, der, bei verschlossener Thür, vorn in der Muffel 8°, hinten 21° und in der Mitte, wo vorausgesetztermaßen die Proben stehen, 12° des Wedgewoodschen Pyrometers zeigte:

Gehalt von 100 Theilen der Legirung an		auf 100 Theile der Le-	Verhältniss des Bleis zum Kupfer	
Silber Kupfer		girung		
100	0	30	The state of the s	
95	5	300	1:60	
90	10	700	1:70	
80	20	1000	1:50	
70	30	1200	1:40	
60	40	1400	1:35	
50	50	16 — 1700	1:32	
40	60	16 - 1700	1:27	
30	70	16 — 1700	1:23	
20	80	16 — 1700	1:20	
10	90	16 — 1700	1:18	
00	100	16 — 1700	1:16	

Es ist merkwürdig, dass, wenn die Legirung weniger als 0,5 Silber enthält, bei jedem Kupfergehalt dieselbe Menge Blei erforderlich ist. Schmilzt man reines Silber auf einer Kupelle, so bedarf dasselbe, um es

79

wohl zu einem Korn zu vereinigen, eines Bleizusatzes. Wendet man weniger als drei Zehntel Blei an, so ist das Korn schlecht geformt und die Glätte scheidet sich erst bei bedeutend verstärkter Hitze ab, wodurch denn ein beträchtlicher Verlust entsteht. Nimmt man dagegen mehr als drei Zehntel Blei, so geht zwar die Kupellation leicht von statten, allein der Verlust ist wegen der längeren Dauer der Operation noch größer. Diese Verhältnisse variiren übrigens, wie bereits erwähnt, mit der Temperatur. Hr. Chaudet hat gefunden, dass, wenn zum Abtreiben einer Legirung von 0,9 Silher in der Mitte der Muffel 5 Theile Blei nöthig sind, vorne 10 und hinten nur 3 Theile erfordert werden.

Das Verhältniss des von der Glätte in die Kapelle gezogenen Kupfers hängt nicht blos von der Temperatur ab, sondern auch bei einer und derselben Temperatur von dem Verhältniss des Kupfers zum Blei.

Karsten führt hierüber folgende Erfahrungen an:

Auf die Kapelle gesetzte Kupfer- Blei- Theile	Zurückgeblie- benes Kupfer Theile	Verhältniss des Kupfers zum Blei	1 Theil Kupfer er- forderte zum Ver- treiben Theile Blei	
40 40	31,5	1:1	5	
40 80	28,5	1:2	2 Ree 7,1 0001	
40 120	24,5	1:3	7,7	
40 160	19,75	1:4	7,9	
40 200	15,5	1:5	8,1	
40 240	10,5	1:6	8,15	
40 280	5,9	1:7	8	
40 320	3,5	1:8	8,7	
40 360	2,25	1:9	9,5	
40 400	0,5	1:10	10,1	
40 420	1 0	1:10,5	1 10,5	

Man sieht hieraus, dass das Blei von einem Fünftel bis zu einem Zehntel seines Gewichts an Kupfer in die Kupelle führt. Noch viel weniger Blei bedarf man, wenn man die Kupellation in der Weise vornimmt, dass die Legirung während der ganzen Operation reich an Kupfer bleibt, was geschieht, wenn man das Blei in kleinen Dosen zusetzt, nach Maaßgabe wie es durch die Oxydation verschwindet. Schmilzt man z. B. eine aus 4 Th. Kupfer und 1 Th. Silber bestehende Legirung mit 10 Th. Blei, und setzt nach und nach kleine Dosen von letzterem hinzu, so gebraucht man von diesem im Ganzen nur 35 Th., während man nach dem gewöhnlichen Verfahren 90 bis 105 Th. gebraucht haben würde. Das Verhältniss des Kupferoxyds in der Glätte muss demnach in jedem Augenblicke variiren, und zwar steigen, wenn man eine aus Blei und vielem Kupfer bestehende Legirung kupellirt. Nach Karsten ist dies Verhältniss zu Anfang der Operation 0,13, gegen das Ende aber 0,36 oder mehr als ein Drittel.

Aus den so eben gegebenen Tafeln erhellt, dass man, um eine Silberkupferlegirung wohl abtreiben zu können, zuvor deren Silbergehalt (Feingehalt) annähernd kennen müsse. Diese Kenntniss verschafft man sich mittelst der Probirnadeln (toucheaux), dünner Stifte, die in bekannten Verhältnissen aus Silber und Kupfer zusammengesetzt sind. Man macht nämlich auf dem Probirstein (pierre de touche), einem abgeschliffenen Kieselschiefer oder Trapp, einen Strich mit der abzutreibenden Legirung, und daneben einen Strich mit mehren der Probirnadeln.

An der Gleichheit der Farbe der Striche erkennt dann ein geübtes Auge leicht, mit welcher der Probirnadeln die Legirung wenigstens annähernd in ihrer Zusammensetzung übereinkommt. In Deutschland, wo die Mark à 16 Loth das übliche Silbergewicht ist, wendet man ein Sortiment von 16 Probirnadeln an, von denen die erste aus reinem Silber, die zweite aus 15 Th. Silber und 1 Th. Kupfer, die dritte aus 14 Th. Silber und 2 Th. Kupfer u. s. w., und die letzte aus 1 Silber und 15 Kupfer besteht.

Beim Probiren der Kupfer-Silber-Legirungen nimmt man für gewöhnlich an, dass der Silberverlust bis auf 0,005 steige, allein dieser Verlust ist veränderlich, und verhältnissmäßig desto größer, je silberarmer die Legirung ist. Die französische Münz-Commission hat nach angestellten Versuchen die folgende Tafel berechnet:

Silbergehalt d. Legirung richtiger durch Kupel- lation gefun- derer		Verlust oder Unterschied	Silbergehalt d. Legirung richtiger durch Kupel- lation gefun- dener		Verlust oder Unterschied	
1000	998,97	1,03	500	495,32	4,68	
975	973,24	1,76	475	470,50	4,50	
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31	
925	921,75	3,25	425	420,87	4,13	
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95	
875	870,93	4,07	375	371,39	3,61	
850	845,85	4,15	350	346,73	3,27	
825	820,78	4,22	325	322,06	2,94	
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60	
775	770,59	4,41	275	272,42	2,58	
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56	
725	720,36	4,64	225	222,45	2,55	
700	695,25	4,75	200	197,47	2,55	
675	670,27	4,73	175	173,88	2,12	
650	645,29	4,71	150	148,30	1,70	
625	620,30	4,70	125	123,71	1,29	
600	595,32	4,68	100	99,12	0,88	
575	570,32	4,68	75	74,34	0,66	
550	545,32	4,68	50	49,56	0,44	
525	520,32	4,68	25	24,78	0,22	

Diese Zahlen sind übrigens nicht immer gleich; sie schwanken nach den Umständen, unter denen kupellirt worden ist. Zwei Proben, von derselben Silberbarre genommen und von demselben Probirer gemacht, können um 4 bis 5 Tausendstel verschieden seyn. Tillet hat auch bemerkt, dass die Kapellen doppelt so viel Silber enthalten, als bei dem Abtreiben verloren gegangen ist; dies bestätigt, was bereits gesagt wurde, dass das Feinkorn niemals ganz reines Silber ist.

Diese Unvollkommenheit des Kupellirens hat die französische Regierung veranlasst, das von Gay-Lussac vorgeschlagene Probiren der Silberkupferlegirungen auf nassem Wege bei der Pariser Münzstätte einzuführen. Wir werden dies Verfahren unter dem Artikel Scheidung näher beschreiben.

81

Schwefelsilber. Man kann dieses geradezu, ohne Bleizusatz kupelliren; allein da es die gewöhnlichen Kapellen leicht durchdringt, so muss man dabei, nach Schlüter, Kapellen anwenden, die aus einem Gemenge von 2 Th. Ziegelmehl und 1 Th. Glaspulver verfertigt sind. Ueberdies darf dies Verfahren nicht für genau gehalten werden; weit besser ist es, die Probe in einer gewöhnlichen Kapelle mit Zusatz von Blei vorzunehmen.

Bleiglanz (Schwefelblei). Silberhaltiger Bleiglanz lässt sich unmittelbar der Kupellation unterwerfen, sobald er ganz rein ist oder nicht mehr als 0,02 bis 0,03 fremde Substanzen, als Schwerspath, Eisenkies u. s. w., enthält; von Quarz kann er gar noch mehr enthalten. Streng genommen ist es möglich, diese Operation ohne allen Zusatz vorzunehmen; sie ist dann eine wahre Röstung bei hoher Temperatur. Es kommt ein Zeitpunkt, wo das Metallbad keinen Schwefel mehr enthält, und wenn dann das durch die Röstung gebildete schwefelsaure Bleioxyd das geschmolzene Blei umgiebt, ohne es zu bedecken, so kann die Probe ohne Unfall abgetrieben werden, und man erhält ein wohl abgerundetes Silberkorn. Allein fast immer dehnt sich die Rinde vom schwefelsauren Bleioxyd über den größten Theil des Bades aus, und das Feinkorn findet sich eingehüllt von Schlacken oder an ihnen festsitzend.

Diese Uebelstände vermeidet man durch Zusatz einer gewissen Menge Blei zum Bleiglanz. Daraus entspringen mehre Vortheile, nämlich folgende: 1) Es bildet sich ein Unterschwefelblei, welches bei der Ofenhitze in einen teigigen Fluss geräth und, da es mehr Blei und weniger Schwefel als der Bleiglanz enthält, sich minder ungestüm röstet und leichter schmelzbare Schlacken bildet. 2) Ist das Unterschwefelblei minder flüchtig als der Bleiglanz, und deshalb ein Verlust durch Sublimation oder Umherspritzen weniger zu befürchten. 3) Nimmt das Bad einen größeren Raum ein, und daher ist die Schlacke von schwefelsaurem Bleioxyd entfernter von der Mitte, wo sich das Silberkorn absetzt, kann dies folglich nie bedecken. Diese Schlacke wird nach und nach fast gänzlich durch die Glätte in die Kapelle geführt, desto schneller und leichter, je mehr Glätte sich bildet, d. h. je mehr Blei vorhanden ist.

Um aus dem Bleiglanz ein Unterschwefelblei zu bilden, reicht es hin, dasselbe mit einer gleichen Gewichtsmenge Blei zu versetzen. Da aber die Kapellen, in welche eine große Menge schwefelsauren Bleioxyds eindringt, leicht Risse bekommen, so ist es besser, 1,5 bis 2 Th. Blei

auf 1 Th. Bleiglanz zu nehmen.

Um diese Operation auszuführen, wenn die Kapelle heiß ist, bringt man das Gemenge mittelst einer Zange vorsichtig in die Kapelle. Das Gemenge muss in Bleifolie gewickelt und mit den Fingern zu einem Kügelchen im Durchmesser von der Größe der Kapelle geformt werden, auch muss man einen Streifen Bleifolie daran lassen, woran man es mit der Zange anfassen könne. Das Gewicht der einhüllenden Folie muss mit zu dem Gewichte des übrigen Bleis gerechnet werden. Man kann auch blos den Bleiglanz in Bleifolie einwickeln, und das übrige Blei zuvor in der Kapelle schmelzen. Um dem durch Decrepitation etwa veranlassten Verluste vorzubeugen, muss der Bleiglanz sehr fein gepulvert, besser noch in einem Achatmörser sehr fein zerrieben werden.

Sobald das Gemenge in die Kapelle gebracht ist, verschließt man die Muffel, um es zu schmelzen. Die Masse sinkt zusammen, es bildet sich das Unterschwefelblei, und schwimmt auf dem Blei, das auf dem Boden fließt. Wenn Alles die Temperatur der Kapelle erreicht hat, giebt man Luft, um zu oxydiren, allein anfangs in geringer Menge und mit Vorsicht, weil sonst eine zu lebhafte Verbrennung, ja ein Funkensprühen eintreten würde, was leicht Verluste nach sich ziehen könnte. Das Bad raucht stark und bleibt eine Zeitlang bedeckt mit einer gewölbten, dicken und festen Rinde, die aber bald einsinkt und dünner wird. Wenn der Rauch klar geworden und man kein Funkensprühen mehr zu fürchten hat, muss man der Probe heils thun, und selbst heilser als bei den gewöhnlichen Kupellationen, damit die Glätte schmelzen könne und im Stande sey, von dem anfangs gebildeten schwefelsauren Bleioxyd die möglich größte Menge in die Kapelle zu treiben. Bald darauf zieht sich die bis dahin das Bad bedeckende Kruste zurück und lässt in der Mitte ein Theil entblößten Bleies sehen. Die nun sehr reichlich entstehende Glätte löst immer mehr von der Kruste auf, bis endlich die Oberfläche des Bleis davon ganz frei ist. Von nun an ist der Gang der Kupellation von der des reinen Bleis nicht verschieden.

Zu Anfange der Operation reagirt das basisch schwefelsaure Bleioxyd, welches sich bildet, auf das nicht zersetzte Schwefelblei, wobei es zu neutralem schwefelsauren Bleioxyd und selbst noch weiter reducirt wird, unter Bildung von metallischem Blei und Entbindung von schwefligsaurem Gase. Unterbricht man die Kupellation in dem Moment, wo die letzten Spuren vom Schwefel verschwinden, so findet man, dass der Bleiglanz 0,5 bis 0,6 seines Gewichts an Blei verloren hat, und dass das Bad bedeckt ist mit einer Kruste schwefelsauren Bleioxyds, welches nur wenig überschüssiges Bleioxyd enthält. Das schwefelsaure Bleioxyd beträgt etwa 0,3, d. h. viel weniger, als beim Rösten des Bleiglanzes in niederer Temperatur entsteht, weil hiebei keine Reaction des Schwefelbleis auf schwefelsaures Bleioxyd stattfindet. Die directe Kupellation des Schwefelbleis gelingt immer sehr gut, vor Allem, wenn man nicht nöthig hat, zu dichte Kapellen anzuwenden; sie ist unter allen Probirungsweisen

dieser Substanz diejenige, welche am meisten Silber giebt.

Selensilber und Selenblei. Beide Substanzen verhalten sich beim Abtreiben wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Selenblei, gemengt mit dem doppelten Gewicht Blei, ist selbst viel leichter zu kupelliren, als der Bleiglanz, ohne Zweifel, weil das selenigsaure Bleioxyd in der Temperatur der Muffel viel leichter schmelzbar ist, als das

schwefelsaure.

Schwefelkupfer kann unter Zusatz des doppelten Gewichts Blei direct abgetrieben werden. Die Operation geht sehr rasch; es bildet sich auf der Oberfläche eine Schlacke, die aber bei stärkerer Erhitzung verschwindet. Die Kapelle reifst niemals, und wird bis zur Mitte schwarz gefärbt. Bei Anwendung von 4 bis 5 Th. Blei geschieht die Kupellation mit der größten Leichtigkeit, und es bleibt niemals eine Spur von Schlacke auf der Kapelle. Diese Leichtigkeit der Kupellation des Schwefelkupfers mit so wenig Blei, während das Kupfer 16 Th. davon erfordert, hängt offenbar davon ab, dass das Schwefelkupfer, welches nicht vom Blei zersetzt wird, weit verbrennlicher ist als das Kupfer. Es erzeugen sich keine Schlacken, weil sich wenig schwefelsaure Salze bilden, und weil das Kupferoxyd mit Bleioxyd eine schmelzbare und leicht in die Kapelle eindringende Verbindung bildet.

Fahlerz. - Unter den mit diesem Namen bezeichneten Silbererzen giebt es einige, die sich geradezu kupelliren lassen; allein da die Kapellen dabei oft Risse bekommen, so ist das Resultat nie recht zuverlässig, und man thut daher besser, mit einer Verschlackung anzufangen. Das Fahlerz von St. Marie-aux-Mines lässt sich mit 2 Th. Blei abtreiben; allein die Kapelle bleibt dann fast ganz mit Schlacken erfüllt. Mit 4 bis 6 Th. Blei geht die Probe ziemlich gut. Es findet dann eine große Entwicklung von Arsen unter flammender Verbrennung statt; die Masse wird auf einige Zeit teigig, allein allmälig hellt sich das Bleibad auf, und die Operation geht wie gewöhnlich von Statten. Bei der raschen Entwicklung von Arsen ist man leicht einem Silberverlust ausgesetzt.

Chlorsilber. Dasselbe lässt sich leicht kupelliren; allein man kann nicht verhüten, dass es vor seiner Zersetzung zum Theil in die Kapelle eindringe, und überdies verflüchtigt sich auch eine geringe Menge. Der Verlust durch Infiltration steigt bis auf ein Viertel des

Silbers.

Abtreiben des Goldes.

Die goldhaltigen Substanzen, welche der Kupellation fähig sind, bestehen entweder aus ähnlichen Erzen, wie die bereits angeführten Silbererze, oder aus Legirungen des Goldes mit Blei, Antimon, Quecksilber und Kupfer. Von den ersteren gilt Alles, was bereits beim Silber gesagt worden ist; in Betreff der letzteren werden die folgenden Bemerkungen ausreichen.

Gold und Blei. Legirungen aus diesen beiden Metallen lassen sich wie die entsprechenden Silberlegirungen abtreiben. Die Operation ist minder schwierig und erfordert weniger Vorsichtsmaßregeln, weil das Gold nicht flüchtig ist und es auch viel weniger als das Silber Neigung hat, in die Poren der Kapellen einzudringen. Ueberdies ist das Korn nicht dem Spratzen unterworfen. Man muss diese Kupellation bei höherer Temperatur als die des Silbers anstellen, und besonders im Moment des Blicks das Feuer rasch verstärken, weil dadurh das Gold um so reiner ausfällt.

Gold und Kupfer. Legirungen aus Gold und Kupfer kann man wie die aus Silber und Kupfer der Kupellation unterwerfen; allein da das Gold eine sehr große Verwandtschaft zum Kupfer besitzt, so ist zur Oxydation des letzteren, wenn es mit Gold verbunden ist, eine weit gröseere Menge Blei erforderlich, als im Fall seiner Legirung mit Silber. Diese Bleimenge ist indess verschieden nach der Temperatur und nach dem Goldgehalt der Legirung. Für gewöhnlich nimmt man an, dass bei gleichem Feingehalt und unter ähnlichen Umständen zum Abtreiben des Goldes zwei Mal so viel Blei als zu dem des Silbers erfordert werde. (S. die Tafel S. 78.) Um Gold, welches 0,1 Kupfer enthält, zu kupelliren, bedarf man daher bei dem gewöhnlichen Ofen wenigstens das 14fache an Blei. Es schadet selbst nicht, etwas mehr anzuwenden, weil dies den Goldverlust nicht vergrößert. Wie viel Blei man aber auch anwenden möge, so behält doch das Gold eine sehr kleine Menge Kupfer, die man ihm durch wiederholtes Abtreiben nicht entziehen kann. Diesen Kupfergehalt kann man, da er sehr gering ist, beim Probiren von Erzen vernachlässigen, nicht aber beim Probiren von Legirungen. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass die Gegenwart von Silber die Abscheidung des Kupfers vom Golde sehr befördert, und da es selten eine Gold-Kupferlegirung giebt, die nicht etwas Silber enthielte, welches bestimmt werden müsste, so setzt man noch so viel Silber hinzu,

dass 3 Th. desselben auf 1 Th. Gold der Kupferlegirung kommen. Nach diesem Zusatz wird die Legirung mit der nöthigen Menge Blei abgetrieben und von dem erhaltenen Korn das zugesetzte Silber abgezogen.

Der Silberzusatz richtet sich übrigens nach dem Goldgehalt der Legirung; enthält diese 0,997 bis 0,999 reines Gold, so muss das angegebene Verhältniss von Silber und Gold, welches man die Quartierung nennt, angewandt werden; enthält die Legirung aber nur 0,200 bis 0,300 reines Gold, so reichen zwei Theile Silber gegen 1 Theil Gold aus. Die Menge des zuzusetzenden Bleis steht mit der Menge des zugesetzten Silbers im umgekehrten Verhältniss. Um die richtige Menge Silber und Blei hinzusetzen zu können, muss man den Goldgehalt der Legirung annähernd kennen; dazu gelangt man auf ähnliche Weise, wie beim Silber, indem man mit der Legirung auf einem Probirstein streicht, und den Strich hinsichtlich seiner Farbe mit dem Strich der Probirnadeln vergleicht. Die Probirnadeln bestehen zu diesem Zweck entweder aus Legirungen von Gold und Kupfer in bekannten Verhältnissen (sogenannter rother Karatirung), oder, falls die zu kupellirende Legirung Silber enthält, aus bekannten Legirungen von Gold, Silber und Kupfer (gemischter Karatirung). Diejenige Nadel, die gleichen Strich wie die Legirung giebt, hat, wenigstens annähernd, auch gleiche Zusammensetzung mit dieser. Zuweilen stellt man hei Gold-Kupferlegirungen diese vorläufige Probe auf die Weise an, dass man mit der Legirung einen zwei Linien langen und anderthalb Linien breiten Strich auf dem Probirstein macht, und denselben mittelst einer Federfahne mit einer Flüssigkeit, bestehend aus 98 Th. Salpetersäure von 1,340 Dichte, 2 Th. Salzsäure von 1,173 Dichte und 25 Th, destillirten Wassers, benetzt. Legirungen von mehr als 0,750 Goldgehalt werden bei einer Temperatur von 10 bis 120 C. von dieser Säure nicht angegriffen; enthalten sie aber weniger Gold, so bräunen sie sich, die Säure löst unter Annahme einer blauen Farbe Kupfer auf, und wenn man sie sanst abwischt, bleibt auf dem Steine eine mehr oder weniger in die Augen fallende Goldhaut zurück. Nach der Färbung der Säure und dem Glanz der Goldhaut kann ein Geübter den Goldgehalt der Legirung annähernd festsetzen. Wer aber diese Uehung nicht hat, muss diese Probe mit dem Strich einiger Probirnadeln wiederholen, bis er eine findet, deren Strich sich hiebei eben so verhält.

Silber und Gold lassen sich natürlich durch die Kupellation nicht trennen. Wenn also die Legirung aus Gold und Kupfer ursprünglich Silber enthielt, oder ihr zum leichteren Abtreiben des Goldes Silber zugesetzt wurde, muss das nach der Kupellation erhaltene Korn durch die Scheidungsmethode mit Salpetersäure (Scheidung durch die Quart, die Quartierung oder Quartation) weiter zerlegt werden.

Gold, Silber, Platin und Kupfer. Die Gegenwart des Platins in einer Legirung macht die Abscheidung der unedlen Metalle, namentlich des Kupfers, durch die Kupellation sehr schwierig; sie scheint sogar unausführbar zu seyn, sobald die Legirung neben dem Kupfer nur Gold und Platin enthält. Es ist durchaus nothwendig, dass Silber vorhanden sey. Sobald also dieses fehlt, muss man ihm eine gewisse Menge, etwa das Doppelte von dem Gewichte des Goldes und Platins, hinzusetzen, und die Kupellation mit einem zweckmäßigen Zusatz von Blei bei stärkster Hitze vornehmen. Der Bleizusatz richtet sich nach der Zusammensetzung der Legirung und nach der Temperatur. Die Abscheidung des Kupfers ist vollständiger und der Silberverlust geringer, wenn

man bei starker Hitze mit der kleinstmöglichen Bleimenge kupellirt, als wenn man umgekehrt bei geringerer Hitze viel Blei anwendet. Chaudet hat untersucht, wie viel Blei die folgenden Legirungen:

TAKES T			I.	H.	III.
Gold		2.5	0,100	0,020	0,005
Platin		bn	0,100	0,200	0,300
Silber			0,250	0,580	0,595
Kupfer			0,550	0,200	0,100

zu ihrer Kupellation erfordern. Bei Nro. I. fand er, dass die Abscheidung des Kupfers fast vollständig war, wenn er 20 Th. Blei bei 12° Pyrometer anwandte, dass bei 21° P. ein Silberverlust stattfand, dass aber dennoch diese Temperatur und blofs 14 Th. Blei zu einer vollständigen Kupellation erfordert werden. Nro. II. erforderte 21°P. und 8 Th. Blei. Nro. III. machte 30 Th. Blei und die höchste Temperatur der Muffel nothwendig; allein dennoch war es unmöglich, alles Kupfer abzuscheiden, selbst bei noch größerem Bleizusatz. Will man die letzten Spuren des Kupfers entfernen, so muss man das erhaltene Probekorn abermals mit einer kleinen Bleimenge kupelliren; allein dabei verliert man immer etwas Silber. Soll kein Blei zurückbleiben, so ist es jedenfalls nöthig, das Korn nach beendigter Kupellation noch einige Zeit in der Muffel zu lassen.

Gold- und Silberlegirungen, die Platin enthalten, bieten bei der Kupellation eigenthümliche Kennzeichen dar. Giebt man nicht sehr starke Hitze, so fließt die Probe nicht, und man erhält ein abgeplattetes Korn. Diese Wirkung ist schon sichtbar, wenn Platin und Gold in dem Verhältniss 2 zu 100 stehen. Im Moment wo die Kupellation einer solchen Legirung zu Ende geht, ist die Bewegung langsamer; die Farbenstreisen sind weniger zahlreich, dunkler und länger andauernd, als ohne Anwesenheit des Platins; das Korn entblößt sich nicht und wird nicht glänzend, wie bei den Gold- und Silberlegirungen, bleibt vielmehr matt. Ist die Probe gut gelungen, so ist das Korn am Rande dicker und weniger abgerundet, als bei den gewöhnlichen Proben, und auf der Oberfläche, die ganz oder stellenweise kristallinisch ist, matter weiß, etwas ins Gelbe fallend. Alle diese Kennzeichen kommen noch zum Vorschein, wenn auch das Gold nur 0,01 Platin enthält.

II. Abtreiben im Grofsen.

Die Operation, durch welche man im Großen das Silber aus silberhaltigem Blei (Werk, Werkblei, Reichblei, Plomb doeuvre) abscheidet, die Treibarbeit, ist wesentlich nicht von dem Abtreiben oder Kupelliren im Kleinen verschieden; nur lässt man dabei die Glätte nicht von dem Schmelzgefäß absorbiren, und bedient man sich auch nicht der Muffel, sondern eines eigenen Ofens, Treibofens, in welchem die Werke unmittelbar der Flamme eines daneben unterhaltenen Feuers ausgesetzt werden. Die Einrichtung eines solchen Treibofens ersieht man aus Taf. I, Fig. 16 und 17; erstere stellt ihn im lothrechten, letztere im wagerechten Durchschnitt vor. Der wesentlichste Theil desselben ist der runde, flach schüsselförmige Boden, Treibheerd, der aus drei Theilen besteht: aus der Schlackensohle a, dem Ziegel – oder Lehmheerd b und dem eigentlichen Treibheerd c, der die Stelle der Kapelle vertritt. Die aus einer lockern Schlackenschicht gebildete Sohle dient zur Aufnahme der aus dem Heerde schwitzenden Feuchtigkeit, die

durch Oeffnungen (Abzüchte) in der Fundamentmauerung abgeleitet werden muss, damit sie sich nicht in die Höhe begebe. Den eigentlichen Treibheerd pflegte man früher, wie die Kapellen, aus Holz- und Knochenasche zu verfertigen; seit etwa dreißig Jahren wendet man aber allgemein eine weniger poröse Masse an, ein Gemenge von Kalk und Thon, welches man Mergel nennt, oder Dolomit, oder auch irgend einen thonhaltigen Kalkstein. Dies Material wird gepulvert, gesiebt, mit Wasser zu einem Teig von zweckmäßiger Consistenz angeknetet, dann schichtweise auf den Ziegelheerd gebracht und mit eisernen Stampfen so fest gestampft, dass der Heerd nach dem Trocknen keine Eindrücke von den Fingern annimmt, und zuletzt mit Leinwandbauschen glatt gerieben. Man giebt der Oberfläche des Heerdes gewöhnlich die Gestalt eines Kugelsegments, und macht nur, bald in der Mitte, bald mehr nach dieser oder jener Seite, eine Vertiefung (Spur), welche den Zweck hat, dass sich das abgetriebene Silber darin sammle.

Ringsum ist der Heerd mit einer etwa einen Fuss hohen Mauer h (dem Heerdkranz) umgeben, auf welchem eine aus Eisenstäben und Eisenblech oder aus Eisenstäben und Eisendraht zusammengefügte und inwendig mit einer drei bis vier Zoll dicken Lage von feuersestem Thon ausgefütterte Kuppel k (Treibhut, Treibkappe, Treibhaube) ruht. Diese Treibhaube kann mittelst einer Kette durch einen Krahn abgehoben und aufgesetzt werden, und die Fugen zwischen ihr und dem Heerdkranz werden vor Beginn der Treibarbeit mit feuersestem Thon dicht verstrichen. Ehemals wendete man statt der beweglichen Hauben seste, massive Gewölbe an, die aber wegen ihrer mehrseitigen Unvortheilhastigkeit gegenwärtig meist ausser Gebrauch gekommen sind.

Dicht am Treibofen steht der Windosen, auf dessen Rost d mit Holz (Reissbündeln), Torf oder Steinkohlen geheizt wird. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke e in den Heerdraum, streicht über die Bleimasse hin in den in mehre Kanäle getheilten Fuchs k, und durch diesen in den Schornstein l, wo zur Regulirung des Feuers ein Schieber m angebrachti st. Da der Rauch immer silberhaltige Bleidämpse mit sich sührt, so ist in manchen Hütten die Einrichtung getrossen, dass die zum Abzug für die Flamme und den Rauch bestimmte Oessnung mit einer Esse verbunden ist, die den Rauch im Kammern leitet, wo er die beige-

mengten Oxydtheile absetzen muss.

Zur Beförderung der Oxydation des Bleis wird, sobald es im Fluss ist, ein fortwährender Luftstrom über dasselbe hingeleitet. Dazu hat der Heerdkranz etwa im Niveau der Feuerbrücke und um den vierten Theil des Ofenumfangs von dieser entfernt (S. Fig. 16, Taf. I.) zwei mit Formen (Kannen) ausgesetzte Oeffnungen pp, welche zur Aufnahme der Düsen eines Gebläses bestimmt sind. Damit der Wind nicht auf einen Punct, sondern möglichst gleichförmig auf die ganze Oberfläche der Bleimasse wirke, sind vor den Formen bewegliche, nach unten aufschlagende, leichte eiserne Scheiben (Schnepper) t, aufgehängt, welche von dem Winde gehoben werden müssen; auch pflegt man unter dem Formblatt einen eisernen Keil anzubringen, der in dem Maasse, als er weiter vorgeschoben wird, dem Winde eine mehr herabgeneigte Richtung giebt. Die letztere Vorrichtung ist deshalb zweckmäßig, weil in dem Maasse, als das Blei sich oxydirt und die Glätte abfließt, die Oberfläche der fliefsenden Masse fortwährend sinken muss.

Der wesentlichste Unterschied zwischen dem Abtreiben auf der Ka-

pelle und der Treibarbeit im Großen besteht darin, dass bei letzterer die fließende Glätte nur zum kleinsten Theil durch Infiltration in den Heerd, vielmehr der Hauptmasse nach durch Ablaufen fortgeschafftwird. Deshalb macht man auch den Heerd aus einer weit dichteren Masse als die Kapellen, jedoch auch aus keiner ganz undurchdringlichen, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass ohne einen gewissen Grad von Porosität und Absorptionsfähigkeit des Heerdes die Treibarbeit nicht wohl von Statten geht. Bis zu einer gewissen Tiefe wird allemal der Heerd mit Glätte durchzogen (diese mit Glätte durchzogene Schicht wird in Deutschland ebenfalls Heerd genannt), allein diese Tiefe darf nicht zu groß seyn, und es lässt sich diejenige Treibarbeit für die gelungenste halten, bei welcher das Verhältniss der eingezogenen Glätte zur abgelaufenen das kleinstmögliche ist. Das Ablaufen der Glätte ist für die Treibarbeit von derselben Bedeutung, wie beim Kupelliren das Einsaugen derselben durch die Kapelle. Die richtige Leitung dieses Vorgangs, von dem wesentlich mit der Erfolg der Treibarbeit abhängt, erfordert eine Oeffnung, die man nach Belieben tiefer legen kann, da die Oberfläche der auf dem Heerde fliefsenden Masse keinen unveränderlichen Stand behält, sondern im Fortgange der Operation beständig sinkt. Zu dem Ende besitzt der Ofen in seinem Heerdkranz eine Oeffnung g, Glättloch oder Ofenbrust genannt; diese wird anfangs bis zum höchsten Stand, den die eingeschmolzenen Werke auf dem Heerde einnehmen, mit der mürben, aber doch hinlängliche Festigkeit besitzenden Heerdmasse verschlossen, und darauf in letzterer mittelst eines eisernen Hakens (Glätthakens) ein Paar Rinnen (Glättgassen) ausgefurcht, so tief als es das Niveau der flüssigen Masse in jedem Augenblick erheischt. Aus diesen Glättgassen geschieht nun das Aussliesen des flüssigen Bleioxyds. Das Glättloch g (Fig. 16, Taf. I.) liegt bisweilen der Feuerbrücke, häufiger und zweckmäßiger den Kannen gegenüber; besonders im letzteren Falle ist es eigentlich der aus den Kannen hervorströmende Wind, welcher die Glätte zur Glättgasse hinaustreibt, da man letztere, um ein völliges Entblößen des Bleis von der Glätte oder ein sogenanntes blankes Treiben zu verhüten, was zum guten Erfolg der Arbeit nothwendig ist, nie ganz bis auf das Niveau der flüssigen Masse austieft.

Die Treibarbeit wird damit begonnen, dass man die bestimmte Masse Werkblei in schüsselförmigen Stücken auf den angewärmten Heerd bringt, entweder auf einmal und von oben, wobei die Haube erst hernach auf den Heerdkranz niedergelassen wird, oder nach und nach, indem man anfangs so viel Werke auf den Heerd setzt als dieser fassen kann, und nun Werke nachträgt, in dem Maße, als das Niveau der bereits eingeschmolzenen Werke sich senkt. Für den letzteren Fall befindet sich in dem Heerdkranz eine besondere Oeffnung, welche mit eisernem Futter ausgesetzt und durch eine eiserne Thür verschließbar ist. In dieser Oeffnung lässt man die nachzusetzenden Werke eine Zeitlang stehen, damit sie nicht kalt in den Ofen kommen, was ein Umherspritzen der flüssigen Masse verursachen würde. Nachdem die Werke hineingebracht, die Haube aufgesetzt und auf dem Heerdkranz mit Thon verschmiert ist, macht man Feuer in den Windofen und schreitet zum Einschmelzen (Weichfeuern) der Masse; erst wenn diese vollkommen im Fluss ist, bringt man die bis dahin mit Ziegeln zugesetzte Ofenbrust in Ordnung und ebnet sie bis zum Niveau der flüssigen Masse. Dann wird der auf der Masse schwimmende Abstrich (siehe diesen) durch die

Ofenbrust abgenommen, diese wieder zugesetzt, stärker gefeuert, und, sobald die Masse auf der Oberfläche in kochende Bewegung gerathen ist, das Gebläse eingehängt, die Brust geöffnet und der abermals entstandene Ueberzug (zweiter Abstrich, auch Abzug, schwarze Glätte genannt) wieder abgenommen. Bei unreinen Werken sieht man die Ueberzüge so lange als Abstrich an, bis die Glätte mit ihrer eigenthümlichen gelben Farbe zum Vorschein kommt, welche jedoch fast immer ausbleibt, sobald das Blei kupferhaltig ist. Nachdem der Abstrich genommen ist, wird das Feuer gleichmäßig unterhalten, und die Glätte, welche sich um das geschmolzene Werk in einem 6 bis 8 Zoll breiten Ring (Glättrand) ansammelt, durch die Glättgasse abgelassen. Die Geschicklichkeit des Arbeiters (Treibers) besteht hauptsächlich darin, die Glättgasse unter vorsichtiger Behandlung, auf dass sie nicht reiße, immer im richtigen Niveau zu erhalten, damit die Glätte weder zu sparsam noch zu reichlich aussließe. Es ist nothwendig, dass die Glätte eine Zeitlang mit dem regulinischen Blei in Berührung bleibe, damit das in ihr enthaltene Silberoxyd von dem Blei wieder reducirt werde: es muss also die auf dem Treibheerde befindliche Masse nie ganz von der Glättdecke entblößt werden, wenn die Glätte nicht viel Silber mit fortnehmen soll. Andererseits darf man aber auch die Glättdecke nicht zu stark werden lassen, weil sonst zu viel Glätte vom Rande der Masse aus in den Heerd ziehen (sich zu viel Heerd bilden), und daraus ebenfalls ein bedeutender Silberverlust entspringen würde; denn diese Glätte ist aus demselben Grunde, wie die zu schnell ablaufende, sehr silberhaltig. Außer dem Ablassen der Glätte ist es noch die Windführung und die Temperatur des Ofens, von deren richtiger Leitung der Erfolg der Arbeit abhängt. Geht die Treibarbeit zu hitzig, so verfliegt viel Blei, und es dringt von der alsdann sehr dünnflüssigen Glätte viel in die Heerdmasse, besonders wenn man die Glätte langsam ablaufen lässt, und wenn man das Ablassen nicht langsamer betriebe, würde sie viel Silber mitnehmen. Geht andererseits die Arbeit zu kalt, so wird die Glätte nicht flüssig genug, als dass das in ihr enthaltene Silberoxyd vom Blei reducirt werden könnte, und es entsteht wiederum ein bedeutender Silberverlust. Die Hitze muss immer so stark seyn, dass die Glätte in einem ganz dünnflüssigen Zustande aus der Gasse abläuft, darf aber nicht über diesen Punkt erhöht werden. Erst gegen Ende der Operation, wenn das fließende Silber sich nur noch mit einem ganz schwachen und immer schnell wieder verschwindenden Häutchen von Bleioxyd überzieht, darf die Temperatur des Ofens bedeutend verstärkt werden. Das Entstehen und Verschwinden des Häutchens giebt sich durch ein Farbenspiel zu erkennen, welches man das Blicken des Silbers nennt. Dies Blicken ist der Punkt, bei dem man für gewöhnlich die Treibarbeit unterbricht, das Gebläse abhängt, das Feuer löscht, die Treibhaube abhebt und das in der Spur befindliche Silber, Blicksilber (l'argent d'usine) durch Besprengen mit kaltem Wasser abkühlt und mit dem Silberspiess herausnimmt. In der Regel dauert eine Treibarbeit etwa 24 Stunden. Das Blicksilber ist keineswegs schon reines Silber, sondern enthält für gewöhnlich noch etwa 12 Procent Blei, mehr, wenn das Blicken bei niederer Temperatur, weniger, wenn es bei höherer Temperatur eintrat; die weitere Reinigung des Silbers wird aber nicht durch die Treibarbeit, sondern durch eine ähnliche Operation, welche man das Feinbrennen nennt, bewerkstelligt. Sehr silberarme Werke treibt man nicht einmal bis zu jenem Blicken ab, son-

89

dern concentrirt sie nur so weit, bis etwa von 100 Centnern 10 bis 15 Centner übrig geblieben sind, sammelt von diesen concentrirten Werken eine für den Ofen hinlängliche Menge, und vertreibt sie dann gemeinschaftlich bis zum Blicken des Silbers. Die erstere Treibarbeit nennt man dann das Armtreiben, die zweite das Reichtreiben.

Von der abgelassenen Glätte ist die einige Zeit nach dem Abstrich erhaltene die reinste; sie wird entweder für sich als Bleiglätte verkauft, oder wieder zu Blei reducirt (zu Glättblei verfrischt). Späterhin wird die Glätte immer silberhaltiger, und man pflegt sie daher für sich zu sammeln, zu Blei zu reduciren, und dies wiederum bis auf etwa ein Neunzigstel abzutreiben, wobei dann Kaufglätte und ein Rückstand (Reichblei) erhalten wird, der fast den ganzen Silbergehalt einschließt. Die wegen ihres Silbergehalts nicht zum Verkauf bestimmte Glätte nennt man Vorschläge oder Scheidenglätte. Die Sonderung der Glätte in arme und reiche ist besonders bei silberreichen Werken nöthig, und muss vorgenommen werden, wenn kaum zwei Drittel der eingetragenen Werke vertrieben worden sind. Noch silberreicher als der Vorschlag ist, vermuthlich wegen seines Gehalts an Schwefelmetallen, der Abstrich, und deshalb wird auch er nicht in den Handel gebracht, sondern weiter verarbeitet. Endlich enthält auch der eingesogene Heerd, der bei einer guten Treibarbeit etwa einen oder anderthalb Zoll dick seyn muss, viel Silber, etwa sechs Loth auf den Centner, und wird dieserhalb, wie die beiden so eben genannten Producte, gleichfalls wiederum verfrischt. Ueberhaupt ist die Treibarbeit immer mit bedeutendem Verlust an Silber und an Blei verknüpft, der sich durch die Auffangung des Treibrauchs nur zum geringen Theil verhüten lässt. Man rechnet, dass 10 bis 20 Procent Blei, und auf den Centner Bleiabgang 2 bis 4 Loth Silber verloren gehen.

Das Feinbrennen, wodurch man die gänzliche Befreiung des Silbers von dem Blei und andern unedlen Metallen bezweckt, ist eine wahre Kupellation, da man die dabei gebildete Glätte nicht abfließen, sondern von den porösen Gefäßen, in denen man die Schmelzung des Blicksilbers vornimmt, einsaugen lässt. Ein solches Gefäls, Test genannt, besteht aus einem cylindrisch oder konisch geformten eisernen Ringe, der entweder eine Eisenplatte oder getrennt liegende Eisenstäbe zum Boden hat (demgemäß Testscherbe oder Testring heißt), und mit einer anderthalb Zoll dicken Lage von Holz- und Knochenasche gefüttert ist. Auf einem Test wird das Blicksilber entweder vor dem Gebläse oder in einem muffelartigen Ofen unter einer Muffel ganz auf ähnliche Weise abgetrieben, wie im Kleinen die Silberprobe unter der Muffel eines Probirofens. Am vortheilhaftesten wird jedoch das Feinbrennen in dem sogenannten Feinbrennofen betrieben. Ein solcher Ofen unterscheidet sich nur dadurch von einem Treibofen, dass er kleiner als dieser ist, mit keinem Gebläse verbunden wird und kein Glättloch besitzt, da die Glätte in den Heerd zieht. Das Verfahren hiebei ist äußerst einfach. Nachdem man die erforderliche Menge des Blicksilbers auf den angewärmten Heerd gebracht und die Haube aufgesetzt hat, giebt man Feuer, erst starkes, dann schwaches, und zuletzt wieder starkes, lässt das fein gebrannte Silber im Ofen ausspratzen, hebt die Haube ab und nimmt das Brandstück heraus. Das dadurch gewonnene Silber nennt man Brandsilber (wenn es etwa noch 1/5 Procent unedle Metalle enthält) oder Feinsilber. Auf einigen Hütten hat der Feinbrennofen statt der be-

weglichen Haube ein festes Gewölbe und statt des festen Heerdes einen tbeweglichen, nämlich einen Test, der durch eine Seitenöffnung in den 10fen geschoben wird. Eine solche Einrichtung besitzen auch die in Engand üblichen und zum Vertreihen sehr silberreicher Werke dienenden Treibösen, nur dass noch ein Gebläse hinzukommt und die Teste zum Ablassen der Glätte mit Glättgassen versehen sind.

Abziehen (Abstrahere - Abstraire) heisst eine Flüssigkeit über einen Körper destilliren, damit dessen flüchtige Theile zugleich mit jener übergehen. Die Operation ist in den pharmaceutischen Laboratorien eine sehr gewöhnliche, und dient in der Regel dazu, Wasser oder Weingeist mit dem ätherischen Oele einer Pflanzensubstanz zu beladen. Geschieht die Destillation mit Weingeist, so heisst das Destillat abgezogener Geist (Spiritus abstractus).

Acacin s. Gummi.

Acanor (Fauler Heinze. - Piger Henricus. - Athanor. - Athanar. - Fourneau des paresseux). Ein in der alten Chemie sehr berühmter und gebräuchlicher, jetzt aber kaum noch üblicher Ofen, der den Zweck hatte, auf lange Zeit eine gleichförmige Hitze zu geben, ohne dass es nöthig war, häufig Brennmaterial nachzuschütten. Zu dem Ende besals dieser Ofen, der sich im Uebrigen nicht von einem gemeinen Ofen unterschied, seitwärts einen Thurm, der in den Feuerheerd mündete und, nachdem dahin eine hinreichende Menge glühender Kohlen gebracht worden waren, bis oben an mit todten Kohlen gefüllt und darauf mit einem Deckel dicht verschlossen wurde. Diese Kohlen sanken nun nach, ohne wegen abgeschlossener Luft in dem Thurme selbst in Brand zu gerathen, und unterhielten auf diese Weise das Feuer in dem Ofen Stunden lang, jedoch wegen der Unregelmäßigkeit des Nachsinkens keineswegs gleichförmig.

Acetal (Sauerstoffäther). Von Döhereiner entdeckt. Das Acetal ist eine farblose Flüssigkeit, dünnflüssig wie Aether, von eigenthümlichem, dem Salpeter- oder schweren Salzäther ähnlichen Geruch; es siedet bei 95,2° C. bei 27",9" B. Sein specif. Gewicht bei 20° ist 0,823, es ist in 6 bis 7 Theilen Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in

allen Verhältnissen mischbar.

Man verfährt nach Döbereiner zu seiner Darstellung am besten auf folgende Weise. Man bringt über eine Schale mit Weingeist von 60 bis 80 pCt. ein Gestell an, auf welchem, einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit, einige Uhrgläser Platz haben, in die man Platinschwarz (S. Platinschwarz) schüttet; das Platinschwarz wird schwach mit Wasser befeuchtet. Ueber das Ganze stürzt man eine 12 bis 18 Zoll hohe Glasglocke, und zwar so, dass die an den Seitenwänden sich verdichtenden Dämpfe ohne Verlust in die Schale zurücksließen können. Die Glocke besitzt oben eine kleine Oeffnang, welche den Zutritt der Luft gestattet; das Ganze stellt man an einen nicht zu kühlen Ort.

Nach 14 Tagen oder drei Wochen ist der Weingeist von gebildeter Essigsäure sehr sauer geworden; man setzt kohlensauren Kalk zu und zieht ihn darüber ab. Das Destillat enthält Acetal, gemengt mit freiem Alkohol; es wird auf grobe Stücke Chlorcalcium gegossen, und nach Maassgabe als sich die Flüssigkeit damit sättigt, scheidet sich das Acetal oben aufschwimmend ab. Durch weitere Digestion mit immer er-