

erde. Der Kalk wird mit Kleesäure gefällt, und die Kleesäure darin (I, S. 186) mit Chamäleon bestimmt. Die Bittererde fällt man mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie als pyrophosphorsaure Bittererde nach Gewicht.

Funfzehntes Kapitel.

Kohlensäure.

I.		II.	
Gramme Kohlensäure.	Cubikcentimeter bei 0°C. u. 760 ^{mm} .	Cubikcentimeter Zehent-Silber- lösung.	Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0°C. u. 760 ^{mm} .
1	508,48	1	1,119
2	1016,96	2	2,237
3	1525,44	3	3,356
4	2033,92	4	4,475
5	2542,40	5	5,593
6	3050,88	6	6,712
7	3559,36	7	7,830
8	4067,84	8	8,949
9	4576,32	9	10,068

Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern sind schon im ersten Theile specielle Methoden und Apparate beschrieben worden. Es ist die sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure durch Silber erst nachher entdeckt worden, und wir sind genöthigt, noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

a) In der atmosphärischen Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft hat man bisher nur zwei Methoden angewendet, nämlich die von Saussure und Brunner, und eigentliche Zahlenresultate existiren nur von Saussure*). Seine Methode besteht darin, dass man einen Ballon von ungefähr 20 Litre Inhalt luftleer pumpt, dann die zu untersuchende Luft eintreten lässt, Barytwasser hinzubringt, und nun entweder Stunden lang schüttelt oder unter öfterem Schwenken mehrere Tage lang stehen lässt. Der kohlen saure Baryt wird gesammelt, der an den Wänden haftende mit Salzsäure aufgelöst, und nachdem der erste ausgewaschen und in

*) Poggend. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. 19, S. 391.

Salzsäure gelöst ist, beide mit schwefelsaurem Natron gefällt und der schwefelsaure Baryt nach dem Gewichte bestimmt, aus welchem man die Kohlensäure berechnet. Beobachtungen und Correctionen über Temperatur und Luftdruck dürfen nicht fehlen.

Die überaus zahlreichen Versuche, die Saussure nach diesem Verfahren angestellt und veröffentlicht hat, sind so übereinstimmend, wie nicht viele, die seitdem gemacht worden sind, und zeugen mindestens für dessen Verlässlichkeit. Als später Brunner *) seine Methode beschrieb, mittelst des Aspirators Luft durch eine Anzahl Röhren zu leiten, welche Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure enthalten, hat man sich allgemein dieser letzteren zugewendet.

Das Verfahren von Saussure wird in den ausgezeichnetsten Lehrbüchern der Chemie kaum mehr beschrieben, und es finden sich auch keine Zahlenresultate ausser seinen eigenen vor, die nach demselben erhalten worden wären. Die Unbequemlichkeit, einen 20 Litre fassenden Ballon leer zu pumpen, Stunden lang zu schütteln, und noch viele Tage die Absorption abzuwarten, endlich der sehr kostspielige Apparat hatten dieser Methode keinen Eingang verschafft. Gleichwohl existirten auch keine Analysen nach dem mit so vielem Beifalle aufgenommenen Brunner'schen Verfahren, und als Hlasiwetz im Jahre 1856 das Brunner'sche Verfahren zu einer Reihe von Untersuchungen anwenden wollte, fand er die Zahlenresultate unter sich so schwankend und so wenig mit den anerkannten Thatsachen der Wissenschaft in Uebereinstimmung, dass er es als vollkommen unbrauchbar verwerfen musste. Bei genauer Prüfung der einzelnen Theile des Apparates fand er als Hauptfehlerquellen:

- 1) Dass die Schwefelsäure der Trockenapparate Kohlensäure absorbirt.
- 2) Dass die Kalilauge, die die Kohlensäure aufzunehmen bestimmt ist, Sauerstoff absorbirt.
- 3) Dass die Menge der Kohlensäure viel zu gering ist, um die Wägungen so vieler Glasgefässe, die zusammen eine Oberfläche von 7 Quadratdecimeter haben mögen, sicher erscheinen zu lassen.

Als er an die Stelle der Schwefelsäure Chlorcalcium zur Austrocknung der Luft anwandte, fand er, dass der ozonisirte Sauerstoff der Luft häufig Chlor aus dem Chlorcalcium austrieb, und dass das Gewicht der Chlorcalciumröhren nach dem Versuche oft leichter als vor demselben war, weil eben das Aequivalent des Chlors $4\frac{1}{2}$ mal so gross als das des Sauerstoffs ist. Als Herr Hlasiwetz mir privatim von diesen Thatsachen Kenntniss gab, theilte ich ihm ein Verfahren mit, was ich eben ausgeführt hatte, mit der Aufforderung, dasselbe zu seinen Zwecken zu gebrauchen. Dies ist denn auch durch Herrn Dr. Hugo von Gilm unter Leitung des Herrn Hlasiwetz geschehen und in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften (Bd. 24, S. 279) mitgetheilt worden.

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 24, S. 569.

Das Verfahren besteht darin, dass man atmosphärische Luft vermittelst ausfliessenden Wassers

durch eine lange, etwas geneigte Glasröhre, welche ein Gemenge von Aetzkali und Baryhydrat im klar filtrirten Zustande enthält, hindurchsaugt, den gebildeten kohlensauren Baryt, ausgewaschen, mit Salzsäure löst, das Chlorbaryum zur Trockne bringt und dann das Chlor mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 13 dargestellt. Das Rohr hat zwei ungleiche Schenkel, welche jedoch so gestellt sind, dass ihre oberen Enden in einer horizontalen Linie liegen.

Die Luft kommt von der rechten Seite durch eine enge Glasröhre, welche mit ihrer nach oben aufgebogenen Spitze bis in den langen Schenkel reicht. Es steigt die Luft in kleinen Blasen, welche wie eine Perlenschnur ganz regelmässig hintereinander folgen, an dem wenig geneigten Schenkel in die Höhe, so dass die Zeit des Aufstiegens fast eine ganze Minute dauert. Bei der Kleinheit der Blasen ist diese Zeit hinreichend, ihr vollkommen alle Kohlensäure zu entziehen. Aus der Absorptionsröhre tritt die Luft in zwei vorgelegte kleine Woulf'sche Flaschen, welche dieselbe Flüssigkeit wie die Hauptröhre enthalten. Von diesen Flaschen wird bei ruhiger Leitung keine getrübt. Sollte aber auch die der Absorptionsröhre zunächst liegende eine Trübung zeigen, so ist der Versuch doch noch brauchbar, wenn nur die zweite Flasche sich klar hält. An die zweite Flasche ist ein beliebiger Gasometer oder geschlossenes Metallgefäss, welches mit Wasser gefüllt wird, durch eine Kautschukröhre befestigt. Durch Ausfliessen des Wassers entsteht im Innern des Apparates ein verminderter Druck und die Luft tritt durch die enge Röhre rechter Hand ein. Steht der Apparat in einem

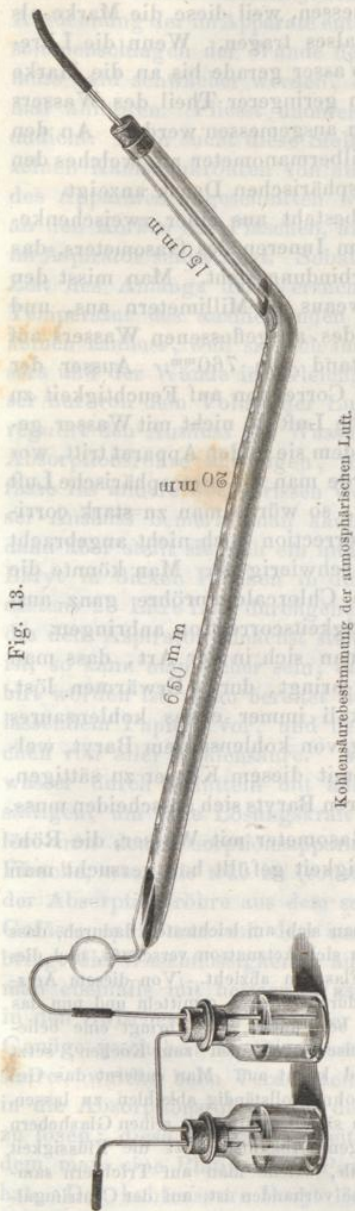


Fig. 13.

Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

Zimmer, so kann man die Luft von aussen durch eine lange Kautschukröhre in das Zimmer leiten und so ohne alle Störung den Versuch zu Ende führen. Das ausfliessende Wasser wird durch eine 5 Litreflasche aufgefangen und dadurch sehr genau gemessen, weil diese die Marke als einen Kreisstrich am engen Theile des Halses tragen. Wenn die Litreflasche beinahe voll ist, kann man das Wasser gerade bis an die Marke anlaufen lassen. In jedem Falle kann ein geringerer Theil des Wassers in der Flasche durch kleinere Messflaschen ausgemessen werden. An den Gasometer bringt man ein kleines Quecksilbermanometer an, welches den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt.

Ein solches Manometer (Fig. 14) besteht aus einer zweiseitenkigen Glasröhre, deren eines Ende mit dem Inneren des Gasometers, das

Fig. 14 äussere mit der Luft in Verbindung steht. Man misst den Unterschied der beiden Niveaus in Millimetern aus, und corrigirt damit das Volum des ausgeflossenen Wassers auf den normalen Barometerstand von 760^{mm}. Ausser der Temperatur wäre noch eine Correction auf Feuchtigkeit zu machen. Die atmosphärische Luft ist nicht mit Wasser gesättigt; sie wird es aber, indem sie in den Apparat tritt, wobei sie sich ausdehnt. Würde man die atmosphärische Luft als ganz trocken annehmen, so würde man zu stark corrigiren. Bis jetzt ist diese Correction noch nicht angebracht worden, weil sie eben sehr schwierig ist. Man könnte die

Manometer. Luft durch eine vorgelegte Chlorcalciumröhre ganz austrocknen und dann die vollständige Feuchtigkeitscorrection anbringen.

Die Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich in der Art, dass man in ein dünnes Aetzkali Barytkrystalle *) bringt, durch Erwärmen löst, und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlenensaures Kali enthält, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher den Vortheil hat, die Flüssigkeiten mit diesem Körper zu sättigen, so dass jede neu gebildete Menge kohlensauren Baryts sich ausscheiden muss.

Nachdem man den Aspirator oder Gasometer mit Wasser, die Röhren und Flaschen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt hat, versucht man

*) Die Krystalle des Barythydrats bereitet man sich am leichtesten dadurch, dass man aus möglichst reinem kohlensaurem Natron sich Aetznatron verschafft, und dies ohne weitere Concentration mit Glashebern in Flaschen abzieht. Von diesem Aetznatron kann man den alkalimetrischen Werth durch Titriren ermitteln und nun das Aequivalent krystallisirtes Chlorbaryum dafür berechnen. Man bringt eine beliebige Menge dieses Aetznatrons in einem gusseisernen Grapen zum Kochen, setzt dann die berechnete Menge Chlorbaryum zu und kocht auf. Man entfernt das Gefäss vom Feuer und lässt bedeckt absetzen, ohne vollständig abkühlen zu lassen. Sobald die Flüssigkeit klar genug ist, zieht man sie vorsichtig mit reinen Glashebern in weithalsige Flaschen ab. Nach vollständigem Abkühlen setzt die Flüssigkeit eine verhältnissmässig grosse Menge Aetzbaryt ab, welche man auf Trichtern sammelt, etwas abspritzt und dann, wenn eine solche vorhanden ist, auf der Centrifugmaschine trocken schwingt.

die Dichtigkeit des Apparates, indem man das Kautschukrohr rechter Hand mit einem Quetschhahne schliesst, und Wasser aus dem Aspirator ausfliessen lässt. Es tritt jedenfalls ein Wasserstrahl aus, theils von der Ausdehnung der im Apparate enthaltenen Luft, theils von einem geringen Zusammenschlagen der Wände des Aspirators. Allein dieser Wasserstrahl muss bald schwächer werden, dann in Tröpfeln übergehen und auf einmal aufhören. Fliesst ununterbrochen Wasser aus, so ist der Apparat undicht. Man sucht diese Stelle, indem man vom Aspirator aus die einzelnen Kautschukröhren von aussen zukneift, wodurch der weitere Theil des Apparates abgeschnitten wird. Man findet so, ob die Undichtheit an den Korken der Flaschen, an den Kautschukröhrenverbindungen oder im Aspirator selbst liegt. Sobald der Apparat dicht ist, bemerkt man die Zeit des Anfangs des Versuches, den Barometerstand und später die Temperatur des ausfliessenden Wassers. Die Temperatur der Luft hat keinen Einfluss, weil sie sich im Apparate mit der Temperatur des Wassers und der Wände ins Gleichgewicht stellt, und das ausfliessende Wasser nur von dem Volum der Luft im Aspirator selbst abhängig ist. Man regulirt den Ausfluss des Wassers so, dass nur einzelne kleine Blasen im Absorptionsrohre aufsteigen, und dass keine Flüssigkeit aus einem Gefässe ins andere übergerissen werde. Bei den ersten 2 bis 3 Litren Wasser-Ausfluss bemerkt man kaum eine Trübung in der Barytflüssigkeit, dann aber stellt sie sich ein und nimmt rasch zu, so dass der kohlen saure Baryt in dicken Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man lässt mindestens 20 Litre Luft durchgehen, ehe man den Versuch beendigt. Wenn die dem Aspirator zunächst stehende kleine Flasche ganz klar geblieben ist, so kann man sicher sein, dass alle Kohlensäure in der Röhre absorbiert worden ist. Man bereitet sich nun ein kleines Filtrum aus gut durchlassendem Papiere vor, und befreit etwas destillirtes Wasser durch Kochen von aller Kohlensäure. Auch ist es zweckmässig, dieses Wasser durch Schütteln mit kohlen saurem Baryt mit diesem Körper zu sättigen, um jede Lösungskraft auf diesen Körper zu beseitigen. Man löst nun den Absorptionsapparat ab, giesst erst den Inhalt der ersten Flasche, wenn sie trüb ist (sonst nicht) auf das Filtrum, dann den Inhalt der Absorptionsröhre aus dem schwanenhalsartig gebogenen Ende. Die Gefässe spült man mit dem ausgekochten noch heissen Wasser aus und bringt die Waschflüssigkeiten auf das Filtrum. Den Niederschlag wäscht man ebenfalls mit heissem Wasser rasch aus, indem man den Trichter in den Zwischenzeiten mit einer Glasplatte bedeckt hält. Wenn dies zur Genüge geschehen ist, giesst man eine sehr dünne und erwärmte Salzsäure, welche beim Verdunsten in einem Platintiegel nichts hinterlässt, in die Absorptionsröhre, um den noch festhaftenden kohlen sauren Baryt zu lösen; diese Waschflüssigkeit giesst man auf dasselbe Filtrum, nachdem man eine Platin- oder Porcellanschale unter den Trichter gesetzt hat. Der kohlen saure Baryt löst sich leicht unter Aufbrausen auf und filtrirt als Chlorbaryum in die untergesetzte Schale. Man süsst mit heis-

sem Wasser aus, bis die abfließende Flüssigkeit mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Das saure Chlorbaryum verdampft man zur Trockne, wobei jeder Verlust durch Spritzen sorgfältig zu vermeiden ist. Wasserbad ist das sicherste. Auch kann man mit einem Nürnberger Nachtlisch diese Operation sehr sicher ausführen, wobei die Flamme etwas entfernt sein muss. Stellt man die Platinschale auf ein enges und dickes Drahtnetz, so entsteht ebenfalls bei einer kleinen Weingeistflamme kein Kochen. Die eingetrocknete Masse muss etwas stärker erhitzt werden, um jede Spur freier Säure auszutreiben. Man löst nun das Chlorbaryum in einem Becherglase auf, zersetzt es durch tropfenweise zugesetzte Lösung von reinem schwefelsaurem Natron, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist. Man setzt nun chromsaures Kali zu, und titirt das Chlor mit Zehent-Silberlösung. Wenn man das Chlorbaryum nicht durch schwefelsaures Natron zersetzt, so müsste man es ganz durch chromsaures Kali zersetzen, wobei sich hellgelber chromsaurer Baryt bildet, der zwar auch die Austitirung nicht verhindert, aber doch mehr stört, als der ganz weisse schwefelsaure Baryt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung mit 0,0022 multiplicirt geben die Kohlensäure in Grammen. Diese verwandelt man nach der ersten vorgedruckten Tafel aus Bd. I, S. 120 in Cubikcentimeter von normalen Constanten, d. h. 0° Cent. und 760^{mm} Druck. Um diese Operation abzukürzen, ist in der zweiten, diesem Kapitel vorgedruckten Tafel diese Verwandlung schon für die ersten neun ganzen Zahlen des Zahlensystems voraus ausgeführt. Man berechnet also damit die Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung direct in Cubikcentimeter kohlenensaures Gas von 0° Cent. und 760^{mm} Luftdruck. Die durchgesaugte Luft ist ebenfalls auf diese Constanten reducirt worden, und indem man das Volum der Kohlensäure in das der Luft + Kohlensäure dividirt, erhält man das procentische Volumverhältniss der Kohlensäure in der Luft selbst.

Nach diesem Verfahren wurden von Herrn Hugo von Gilm 19 Kohlensäurebestimmungen gemacht, welche zwischen 3,82 bis zu 4,58 Volumtheilen auf 10000 Volumtheile Luft sich bewegen, und im Mittel 4,15 Volum CO_2 auf 10000 Luft ergaben, eine Zahl, die mitten in den Saussure'schen Angaben liegt. Die Uebereinstimmung dicht hintereinander vorgenommener Versuche ist wirklich überraschend, und es scheint hiermit ein sehr leichtes und ganz zuverlässiges Verfahren gegeben.

Es sei mir erlaubt, zwei von mir nach demselben Principe ausgeführte Versuche anzuführen, von denen der erste im Juli 1856 statt fand.

In acht Messungen waren 40294 CC. Wasser ausgeflossen. Der mittlere Druck im Aspirator betrug $761,7^{\text{mm}}$ Barometerstand weniger $25,7^{\text{mm}}$ des Manometers, also 736^{mm} ; die mittlere Temperatur betrug $14,4^{\circ}$ Cent.

Das aus dem kohlen-sauren Baryt erhaltene Chlorbaryum war = 18,9 CC Zehent-Silberlösung gefunden worden.

Die Berechnung stellt sich nun so:

Die 40294 CC. Luft auf 760^{mm} corrigirt sind = $\frac{40294 \cdot 736}{760} = 39021$ CC.

Diese von 14,4^o Cent. auf 0^o corrigirt sind = 37068 CC. von normalen Constanten.

Die 18,9 CC. Zehent-Silberlösung sind = $18,9 \times 0,0022 = 0,04158$ Grm. Kohlensäure und diese nehmen ein Volum von 21,142 CC. von normalen Constanten ein. Da diese Kohlensäure in der Luft enthalten war, so muss sie noch dazu addirt werden, und die Luft betrug 37089,142 CC. Wollen wir nun die Volumen CO₂ in 10000 messen, so haben wir:

$$37089,142 : 21,142 = 10000 : x$$

$$x = \frac{211420}{37089,142} = 5,7.$$

Demnach enthielt die Luft 5,7 Volum Kohlensäure in 10000 Volumen, eine Zahl, die ebenfalls bei Saussure vorkommt, jedoch schon zu den höheren gehört. Die Luft war nicht vom freien Felde genommen, sondern der Versuch in einem Hofe mitten in der Stadt Coblenz an-gestellt.

Bei einem zweiten einen Monat später angestellten Versuche wurden für 20000 CC. Luft von normalen Constanten 9 CC. Zehent-Silber-lösung = 10,068 CC. Kohlensäure erhalten. Dies giebt 5,03 Theile auf 10000.

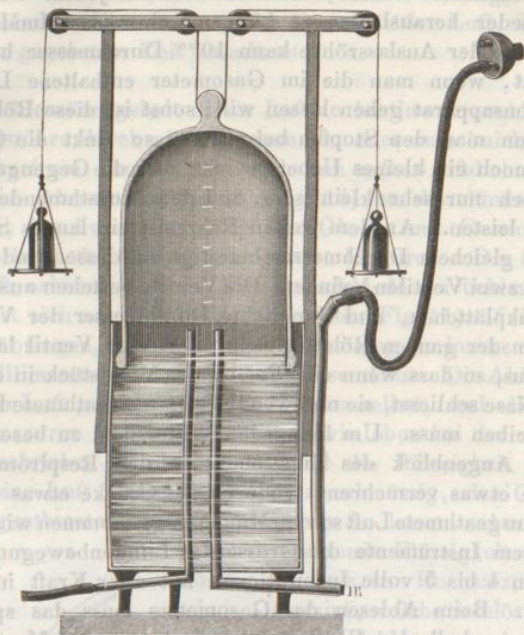
b) In ausgeathmeter Luft.

Die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure kann leicht in den Kreis maassanalytischer Operationen gezogen werden, da man eine sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Silbermethode hat. Es kann hier vorausgeschickt werden, dass die Respirationsliteratur ungemein reich und vollständig ist, und dass die Versuche von Scharling, Andral und Gavarret, Regnault und Reiset, Vierordt, Valentin und Andern in wissenschaftlicher Beziehung fast nichts zu wünschen übrig lassen. Sie bestimmten ebensowohl die ganze Menge der in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure, als auch den procentischen Antheil dieser Luft an Kohlensäure. Alle diese Beobachter arbeiteten mit sehr complicirten und kostspieligen Apparaten. Es kommt jedoch hierauf gar nichts an, wenn es sich darum handelt, feststehende unbezweifelte Thatsachen für die Wissenschaft zu gewinnen. Anders stellt sich jedoch die Frage, wenn in einzelnen Fällen zu physiologischen oder pathologischen Zwecken aus der Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure Nutzen gezogen werden soll. Es kann nicht jedem Arzte, welcher solche Fragen stellen will, zugemuthet werden, solche kostbare Apparate anzuschaffen, und es schien wünschenswerth, einfache, leicht zu handhabende

und doch sicher arbeitende Instrumente zu solchen Zwecken zu besitzen. Bei den hierüber angestellten Versuchen stellte es sich vorerst als unzweifelhaft heraus, dass es nicht möglich ist, die Luft, sowie sie aus den Lungen kommt, ohne Weiteres durch die Absorptionsapparate circuliren zu lassen. Der durch den Widerstand der Flüssigkeit veranlasste Druck bringt bei dem Ausathmenden ein so unnatürliches und unbehagliches Gefühl hervor, dass man diesen Versuchen, wenigstens in Rücksicht auf die Menge der ausgeathmeten Luft, nicht das geringste Zutrauen schenken könnte. Sodann ist die Absorption der mit einem permanenten Gas stark verdünnten Kohlensäure so langsam, dass bei der grossen Menge der ausgeathmeten Luft dieselbe nicht lange genug in den Apparaten verweilen kann, sondern von der nachfolgenden fortgedrängt wird, ehe sie ihre Kohlensäure abgegeben hat. Als vier mit Kali-Baryt gefüllte Absorptionsflaschen hintereinander gestellt wurden, zeigte die letzte noch bedeutende Fällungen. Bei einer noch grösseren Anzahl war der Widerstand gar nicht mehr zu überwinden. In einen im Gleichgewichte schwebenden Respirometer (Fig. 15) athmete ich in einem Zuge 3300 bis 3600 CC. Luft aus, und füllte bei ruhigem Athmen einen Gasometer von 47 Litre Inhalt in vier Minuten. Es würde dies auf die Stunde 705 Litre Luft betragen. Solche Mengen können allerdings nicht binnen einer Stunde durch Apparate von noch handlichen Dimensionen durchgetrieben werden. Es stellte sich also als nothwendig heraus, die Messung der ausgeathmeten Luft und ihre Analyse zu trennen. Was nun die Messung betrifft, so könnten wir diesen Theil den Physiologen und Aerzten überlassen. Da jedoch diese Apparate sehr selten vorkommen, so dürfte eine Anleitung zu ihrer Construction und ihrem Gebrauch nicht ungern von manchem gesehen werden. Ein solehes Instrument, welches auch den Namen Respirometer trägt, weil man die Capacität der Lungen damit messen kann, ist ein im Gleichgewicht schwebender Gasometer (Fig. 15) mit graduirter Glocke. Der Haupttheil ist eine möglichst cylindrische Glocke von Glas mit einem starken Knopf an der Spitze. Sie muss stark von Glas sein. Erst wenn man diese Glocke besitzt, beginnt man mit der Zurichtung des Apparates, da alle andern Theile sich nach Maass herstellen lassen. Der Durchmesser der Glocke kann 220 bis 250^{mm} sein, und ihre Höhe 400 bis 450^{mm}. Diese Glocke muss an ihrem untern Rande mit Blei beschwert werden, weil sie sonst nicht stabil schwimmt, sondern umzuschlagen droht, was sich durch ein schiefes Anlegen an das Wassergefäss zu erkennen giebt. In dieser Lage können die Grade nicht abgelesen werden. Diese Beschwerung mit Blei ist sehr schwierig anzubringen, und es wäre zu wünschen, dass solche Glocken mit einem schweren Glasrande schon in der Glashütte angefertigt würden. Dicke, kreisförmig gebogene Bleiplatten mit untergelegtem Leder können an die Glocke angebunden oder gekittet werden. Die Glocke muss nun graduirt werden. Man stürzt sie um, und setzt sie auf ein Lager, dass ihr oberer Rand ganz horizontal liegt, was durch eine in zwei zu einander rechtwinkligen

Richtungen aufgelegte Libelle gefunden wird. Man misst nun ganze Litreflaschen Wasser sorgfältig hinein und bezeichnet den Wasserstand

Fig. 15.



Respirometer.

aussen an einem aufgeklebten Papierstreifen durch einen Bleistiftstrich. In dieser Art misst man die Glocke voll. Die Bleistiftstriche werden nachher, wenn die Glocke horizontal liegt, mit einem Diamantgriffel sorgfältig auf das Glas übertragen und mit Zahlen nach Tausenden von CC. bezeichnet. Die Zwischenräume zwischen 2 Tausenden theilt man mit einem Zirkel in 10 oder 5 gleiche Theile, und hat so 100 oder 200 CC. direct auf der Glocke stehen. Man kann noch leicht 10 CC. abschätzen, was bei den grossen hier vorkommenden Zahlen eine genügende Schärfe giebt.

Diese Glocke wird von Gegengewichten, die über Rollen gehen, in dem Gerüste getragen, wie dies aus der Zeichnung ohne Weiteres klar ist. Das äussere Wassergefäss wird aus starkem Zinkblech gemacht, und hat an der vordern Seite ein eingekittetes schmales aber so langes Fenster, als das Gefäss selbst hoch ist, um den Stand des Wassers in der Glocke beobachten zu können. Da die Glocke an zwei Schnüren hängt, so kann sie sich nicht drehen, und die darauf geschriebenen Striche und Zahlen bleiben immer vor dem Glasfenster. Die Zu- und Ableitungsröhren gehen in der Mitte durch den Boden. Die Einathmungsröhre

soll mindestens 20^{mm} weit sein. Der Theil unter dem Boden neigt sich nach aussen, und ist mit einem Korke oder einer aufgeschraubten Kappe geschlossen. Es hat dies den Zweck, übergetretenes und durch Einathmen condensirtes Wasser, sowie auch nach jedem Versuche die Luft selbst wieder herauslassen zu können, ohne das Mundstück abzulösen. Die zweite oder Auslassröhre kann 10^{mm} Durchmesser haben. Sie wird gebraucht, wenn man die im Gasometer enthaltene Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen will; sonst ist diese Röhre verschlossen.

Wenn man den Stopfen bei *m* löst, so sinkt die Glocke herunter, falls sie noch ein kleines Uebergewicht über die Gegengewichte hat. Dies soll jedoch nur sehr klein sein, um dem Ausathmenden keinen Widerstand zu leisten. An dem weiten Rohre ist ein langes Stück Kautschukrohr von gleichem Durchmesser befestigt, an dessen Ende sich ein Mundstück mit zwei Ventilen befindet. Die Ventile bestehen aus schief liegenden Kautschukplättchen, und der lichte Durchmesser der Ventile ist mindestens dem der ganzen Röhre gleich. Das eine Ventil lässt Luft ein, das andere aus, so dass wenn eine Person das Mundstück in den Mund nimmt und die Nase schliesst, sie nothwendig alle ausgeathmete Luft in den Gasometer treiben muss. Um hier jeden Widerstand zu beseitigen, kann man auch im Augenblick des Einathmens in den Respirometer die Gegengewichte etwas vermehren, wodurch die Glocke etwas Steigkraft erhält, und die ausgeathmete Luft so vom Munde weggenommen wird. Zunächst wird mit diesem Instrumente die Grösse der Lungenbewegung gemessen, indem man 4 bis 5 volle Inspirationen mit aller Kraft in den Gasometer austreibt. Beim Ablesen des Gasometers muss das sperrende Wasser in und ausserhalb der Glocke gleich hoch stehen. Man kann dies jedesmal leicht durch Ziehen an den Gewichten oder Drücken auf den Knopf der Glocke erreichen. Die innere Luft hat alsdann atmosphärische Spannung. Dividirt man die Summe der ausgeathmeten Cubikcentimeter Luft durch die Zahl der Athemzüge so erhält man die Grösse der cubischen Lungenbewegung. Es ist auffallend, wie sich schon durch diese Zahlen die verschiedenen Individuen nach Geschlecht, Alter, Musculatur unterscheiden, und zwar ganz entsprechend der Ansicht, die man von der Körperkraft eines Menschen durch äussere Anschauung und Umgang gewonnen hat. Es soll nun auch die Quantität der normal ausgeathmeten Luft ermittelt werden. Hierbei muss der Ausathmende sich einige Uebung verschaffen, damit er den ganz ungezwungenen Rhythmus seiner Athembewegungen beibehalte, und man notire die ersten Versuche lieber gar nicht. Wenn er diese Uebung erlangt hat, nimmt er das Mundstück in den Mund, eine andere Person notirt den Stand einer Secundenuhr und giebt dem Athmenden ein Zeichen, dass er beginnen soll. Er hält nun die Nase zu, und athmet ganz ruhig, was am besten erreicht wird, wenn er nicht an den Versuch, sondern an ganz andere Dinge denkt. Sobald der Gasometer beinahe ganz gefüllt ist, unterbricht die leitende Person den Versuch mit einem Zeichen und mit Notirung der Zeit. Die Anzahl

der Athemzüge kann die leitende Person ebenfalls zählen, indem der Gasometer bei jedem Athemzuge ruckweise aufsteigt. Man lässt nun den Gasometer wieder heruntersinken, indem man den Stopfen bei *m* löst und die Schalen etwas erleichtert, und der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Man erfährt so die ganze Quantität der Luft, welche ein Mensch in einer gegebenen Zeit ausathmet.

Um den Kohlensäuregehalt dieser Luft zu bestimmen, schliesst man die Einathmungsröhre durch eine Klemme ab, oder man knickt das elastische Rohr scharf um, wodurch es sich von selbst luftdicht schliesst, und befestigt den Absorptionsapparat (Fig. 13) an die dünnere Röhre des Gasometers, beschwert den Kopf der Glocke mit Gewichten und drückt die Luft durch den Absorptionsapparat hindurch. Die Spannung der inneren Luft erkennt man an dem Unterschiede der beiden Wasserniveaus. Es lässt sich auch das kleine Manometer (Fig. 14) auf dieser Ausblasungsröhre anbringen, wodurch man die Spannung der inneren Luft über die äussere in Millimetern von Quecksilber ablesen kann. Die Ablesung der durchgetriebenen Luft geschieht an der Glocke selbst, und die Bestimmung des kohlensauren Baryts durch Silber wie oben bei der atmosphärischen Luft beschrieben worden ist. Damit die Flüssigkeit im Gasometer selbst keine Luft absorbire, ist es zweckmässig, den Gasometer vorher mit ausgeathmeter Luft gefüllt stehen zu lassen. Auch wendet

Fig. 16.



Für ausgeathmete Luft.

man als sperrende Flüssigkeit eine Salzlösung an, etwa von Kochsalz, Chlorealcium, Chlorzink, welche Salzlösungen ungewein wenig Kohlensäure absorbiren.

Wenn man auf die Messung der ganzen Summe der ausgeathmeten Luft verzichtet, und nur den procentischen Gehalt an Kohlensäure ermitteln will, so kann man mit einem viel kleinern Apparate zum Ziele kommen.

Man bediene sich zu diesem Zwecke einer Litreflasche, welche mit ausgeathmeter Luft gefüllt wird. Diese Flasche ist leer (Fig. 16) und wird durch eine weite Glasröhre mit Luft gefüllt. Man sorge dafür, dass der neben der Einathmungsröhre befindliche freie Raum des Halses der Flasche keinen grösseren Querschnitt als die Röhre selbst habe, indem man diese dick genug wählt. Man nimmt das freie Ende der Röhre in den Mund und athmet stark in die Flasche, während man beim Einathmen die Röhre

einen Augenblick aus dem Munde nimmt. Die ausgeathmete Luft verdrängt die in der Flasche enthaltene Luft vom Boden anfangend nach oben, und wenn gleich hier eine Vermischung stattfindet, so muss doch bald, da die neu hinzukommende Luft wieder ausgeathmet ist, die Flasche mit dieser Luft vollkommen gefüllt sein. Zweckmässig ist es, die Flasche verkehrt, mit der Oeffnung nach unten, zu halten, weil alsdann das condensirte Wasser von selbst abfließt. Während man die Einathmungsröhre auszieht, bläst man noch stark in die Flasche, so dass beständig ein Strom Luft zum Halse hinaus geht. Im selben Augenblicke, wo man die Einathmungsröhre entfernt, setzt man die mit Kali-Baryt gefüllte Glasröhre (Fig. 17), die mit einem die Flasche genau schlies-

Fig. 17.

Kalium-
nachfließröhre.

senden Korkstopfen und am andern Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, auf die Flasche und schließt so die innere Luft vollkommen ab. Oeffnet man nun den Quetschhahn an dieser Röhre, so fließt etwas Absorptionsflüssigkeit in die Flasche und trübt sich im Augenblicke. Durch diese Absorption entsteht in der Flasche eine Luftverdünnung, und bei einer zweiten Oeffnung des Quetschhahns strömt die Absorptionsflüssigkeit im Strahle in die Flasche. Durch Umschwenken und Stehenlassen bewirkt man in kurzer Zeit eine vollständige Absorption der Kohlensäure, und da die Flasche hermetisch verschlossen ist, kann man den Versuch jede beliebige Zeit stehen lassen. Bei genügendem Schütteln ist die Absorption in $\frac{1}{4}$ Stunde zuverlässig beendigt, und man kann zur Bestimmung des kohlen-sauren Baryts übergehen. Man bereitet sich ein kleines Filtrum auf einem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter vor, gießt den Inhalt der Flasche auf dieses Filtrum, spült mit heissem, frisch ausgekochtem Wasser nach und süsst vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit rothes Lakmuspapier nicht mehr bläut. Man löst nun den kohlen-sauren Baryt in Salzsäure auf, filtrirt und verfährt wie oben bei der atmosphärischen Luft. Es ist nun wohl der Mühe werth, bei einem neuen und so sehr abgekürzten Verfahren einige wirkliche Versuche zu registriren.

Eine vollgeathmete Flasche fasste 970 CC. und zeigte beim Abschließen 19° Cent. bei 752 Millim. Barometerstand. Corrigiren wir die 970 CC. von 19° C. auf 0° C., so geben sie 906,5 CC. und von 752 Millim. auf 760 Millim. 897 CC.

Der kohlen-saure Baryt in Chlorbaryum verwandelt und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschusse zersetzt, gebrauchte 27,4 CC. Zehent-Silberlösung. Diese entsprechen $27,4 \times 0,0022 = 0,06028$ Grm. Kohlensäure, und diese nehmen ein Volum von 30,651 CC. ein.

Nun ist $897 : 30,65 = 100 : 3,42$.

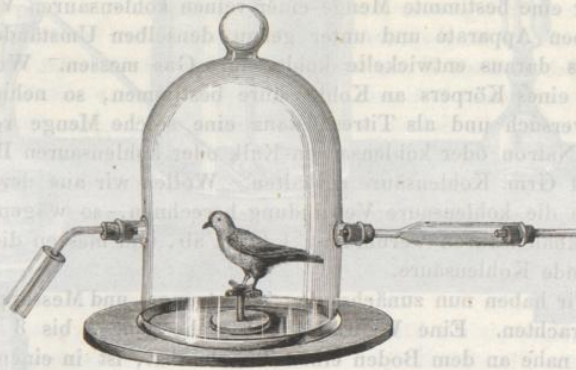
Die ausgeathmete Luft enthielt also 3,42 Proc. kohlen-saures Gas.

Bei einem zweiten Versuche mit derselben Flasche wurden 27,3 CC. Zehent-Silberlösung, also fast ganz dieselbe Menge gebraucht.

Eine Flasche, welche genau bis an den Stopfen 1000 CC. enthielt, gab bei 750^{mm} Bar. und 20^o Cent. eine Menge kohlensauren Baryt, welcher durch 30,15 CC. Zehent-Silberlösung gemessen war. Nach Anbringung aller Correctionen berechnet sich die Kohlensäure zu 3,67 Proc. des Volums der Luft, sehr nahe mit den ersten Versuchen übereinstimmend.

Wenn man die ausgeathmete Kohlensäure kleiner Thiere bestimmen will, so kann man sich dazu leicht einen passenden Apparat verschaffen. Es giebt Luftpumpen-Glocken mit zwei gegenüberstehenden Tubuli, deren man sich zum Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Gasarten und das Vacuum bedient. Eine solche auf einem geschliffenen Glasteller stehende Glocke (Fig. 18) nimmt das Thier sammt seiner

Fig. 18.



Respiration kleiner Thiere.

Nahrung auf. An den einen Tubulus (rechts) befestigt man eine mit Kalk-Glaubersalz gefüllte Glasröhre, um alle Kohlensäure der atmosphärischen Luft aufzunehmen. An die andere Seite befestigt man den unter Fig. 13 beschriebenen Absorptionsapparat, und diesen setzt man mit einem Aspirator in Verbindung. Man kann zu diesem Zwecke den Respirometer aus Fig. 15 anwenden, indem man das engere Kautschukrohr anlegt, das weitere aber verschliesst, und die Schalen mit schwereren Gewichten belastet, wodurch er zum Aspirator wird.

Da die Bestimmung der Kohlensäure nach diesen Methoden so un-
gemein scharf ist, so liessen sich eine Menge interessanter Fragen noch einmal an dieselben stellen, z. B. die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure von Insecten, Larven, von reifen Früchten, von Pflanzen bei Nacht etc., und es dürfte nicht schwer fallen, mit Beibehaltung des Principis leicht die Apparate zu den einzelnen Zwecken passend zu machen.

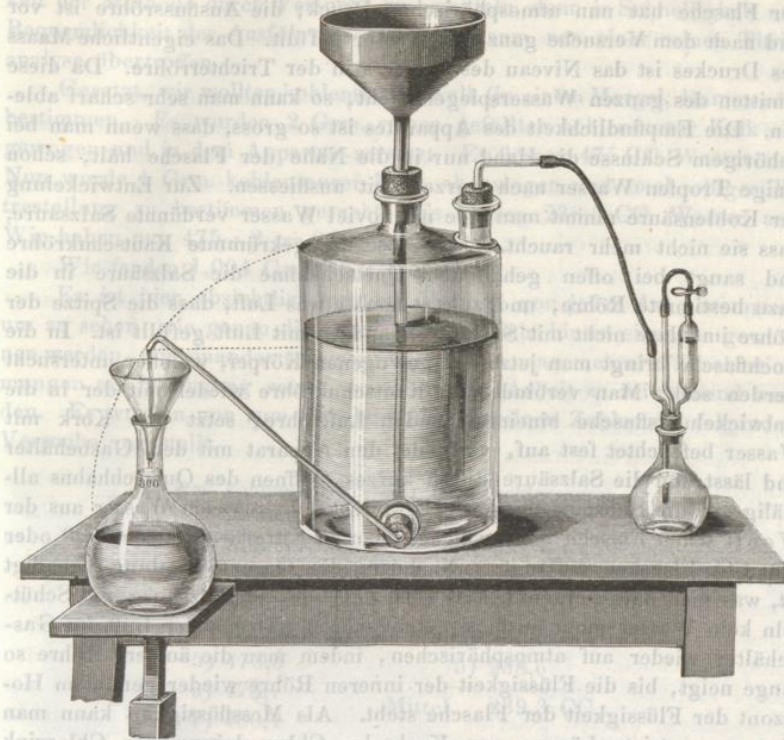
Bestimmung der Kohlensäure und kohlensaurer Salze aus dem Gasvolum.

Die Bestimmung des aus einer gegebenen kohlensauren Verbindung durch Säuren entwickelten Gases ist mit Anwendung des näher zu beschreibenden Apparates eine so ungemein leichte Operation, dass es nahe lag, dieselbe zu einer maassanalytischen zu gestalten, um daraus praktischen Nutzen zu ziehen. Hat man die in einem Körper enthaltene Kohlensäure entwickelt, so erhält man dieselbe mit Wasserdampf gesättigt unter einem bestimmten Drucke und von einer bestimmten Temperatur. Der Physiker bringt an dem gemessenen Volum die Correctionen der Feuchtigkeit, des Barometerstandes und der Temperatur an, um das Volum der Kohlensäure im trockenem Zustande bei 760^{mm} Druck und bei 0° C. zu erhalten. Wir suchen uns von diesen Correctionen, welche zehnmal soviel Zeit als die Operation der Entwicklung und Messung hinwegnehmen, dadurch frei zu machen, dass wir gleich vorher oder nachher eine bestimmte Menge einer reinen kohlensauren Verbindung in demselben Apparate und unter genau denselben Umständen zersetzen, und das daraus entwickelte kohlensaure Gas messen. Wollen wir den Gehalt eines Körpers an Kohlensäure bestimmen, so nehmen wir zum Gegenversuch und als Titresubstanz eine solche Menge reines kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt, welche genau 1 Grm. Kohlensäure enthalten. Wollen wir aus der Kohlensäure sogleich die kohlensaure Verbindung berechnen, so wägen wir von der reinen kohlensauren Verbindung 1 Grm. ab, und messen die daraus entspringende Kohlensäure.

Wir haben nun zunächst den Zersetzungs- und Messapparat genauer zu betrachten. Eine Woulf'sche Flasche von 2 bis 3 Litre Inhalt, welche nahe an dem Boden einen Tubulus hat, ist in einem ihrer Hälse mit einem Eingusstrichter versehen, dessen gläserne Röhre bis nahe an den Boden der Flasche führt. Der zweite seitliche Hals ist mit einer im rechten Winkel gebogenen Glasröhre versehen, welche das Gas zuleiten soll. In dem am Boden befindlichen Tubulus geht eine Glasröhre mit harter Reibung durch einen Kork. Diese Glasröhre hat die Länge der Flasche bis an den Kork, und ist mit zwei kleinen im rechten Winkel nach entgegengesetzten Seiten umgebogenen Enden versehen. Die Glasröhre lässt sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in dem Tubulus, was man dadurch leicht erreicht, dass man die Oeffnung im Korke so weit macht, dass der Kork fester in dem Tubulus, als die Glasröhre im Korke sitzt. Das Entwicklungsgefäß ist eine gewöhnliche, etwas weithalsige Kochflasche, deren Hals mit einem sehr guten Korke versehen ist. In diesem Korke sind drei Bohrungen. Durch die eine entweicht das entwickelte Gas in die Woulf'sche Flasche, durch die zweite geht die mit Salzsäure angefüllte und oben durch einen Quetschhahn verschlossene Röhre, und die dritte dünne Glasröhre hat den Zweck, soviel Luft aus dem Apparate in die Salzsäureröhre zu las-

sen, als aus dieser Salzsäure ausfließt. Es wird dadurch das innere Volumen des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Salzsäure

Fig. 19.



Kohlensäure aus dem Volum bestimmt.

nicht im geringsten geändert. Die Bedeutung des Apparates ist hieraus schon klar: es fließt aus der gebogenen Röhre ebensoviel Flüssigkeit aus, als sich Kohlensäure entwickelt hat, und man hat nur die ausgeflossene Menge Flüssigkeit genau zu messen.

Der Versuch selbst wird in folgender Art angestellt. Erst muss der Apparat auf luftdichten Schluss geprüft werden; zu diesem Zwecke neigt man die Ausflussröhre, während der ganze Apparat zusammensteht, tief herab. Es fließt dann etwas Flüssigkeit aus. Hört das Ausfließen plötzlich auf und kommen keine Tropfen nach, so ist der Apparat dicht. Fließen immer Tropfen aus, so ist eine Undichtheit vorhanden. Man kneift nun die verbindende Kautschukröhre fest zusammen. War die Undichtheit im Entwicklungsgefäße, so hört nun das Tröpfeln auf; im Gegentheile war sie an den beiden Korken der Woulf'schen Flasche. Da diese niemals gelüftet zu werden brauchen, so kann man sich durch jedes Mittel, Kitt und Blase, ihrer Dichtheit versichern. Schliesst der Apparat gut, so kann man zum Versuche übergehen. Man löst die Entwicklungs-

flasche ab, indem man sie aus der Kautschukröhre zieht, und neigt die Ausflussröhre an der Woulf'schen Flasche, bis sie auf dem Niveau der Wasserfläche steht und einige Tropfen Wasser ausfliessen. Die Luft in der Flasche hat nun atmosphärischen Druck; die Ausflussröhre ist vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt. Das eigentliche Maass des Druckes ist das Niveau des Wassers in der Trichterröhre. Da diese inmitten des ganzen Wasserspiegels steht, so kann man sehr scharf ablesen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so gross, dass wenn man bei gehörigem Schlusse die Hand nur in die Nähe der Flasche hält, schon einige Tropfen Wasser nach kurzer Zeit ausfliessen. Zur Entwicklung der Kohlensäure nimmt man eine mit soviel Wasser verdünnte Salzsäure, dass sie nicht mehr raucht. Man löst die gekrümmte Kautschukröhre und saugt bei offen gehaltenem Quetschhahne die Salzsäure in die dazu bestimmte Röhre, und zuletzt noch etwas Luft, dass die Spitze der Röhre im Glase nicht mit Salzsäure, sondern mit Luft gefüllt ist. In die Kochflasche bringt man jetzt den gewogenen Körper, welcher untersucht werden soll. Man verbindet die Kautschukröhre wieder mit der in die Entwicklungsflasche hineinreichenden Luftröhre, setzt den Kork mit Wasser befeuchtet fest auf, verbindet den Apparat mit dem Gasbehälter und lässt nun die Salzsäure durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns allmählig auf die Substanz fliessen. Es fliesst nun sogleich Wasser aus der Woulf'schen Flasche aus, welches man in Litreflaschen oder 500 oder 300 CC. Flaschen auffängt. Nachdem die Gasentwicklung beendigt ist, was man daran erkennt, dass beim Zulassen von Salzsäure und Schütteln kein Wasser mehr ausfliesst, stellt man den Druck der Luft im Gasbehälter wieder auf atmosphärischen, indem man die äussere Röhre so lange neigt, bis die Flüssigkeit der inneren Röhre wieder genau im Horizont der Flüssigkeit der Flasche steht. Als Messflüssigkeit kann man eine concentrirte Lösung von Kochsalz, Chlorecalcium oder Chlorzink nehmen, oder noch besser reines Wasser mit einer dünnen Schichte Mandelöl bedeckt.

Es kommt nun auf die genaueste Messung des ausgeflossenen Wassers an. Zu diesem Zwecke lässt man aus einer gut getheilten Quetschhahnbürette Wasser in die geaichte Flasche fliessen, bis diese bis zur Marke im Halse gefüllt ist. Das aus der Bürette ausgeflossene Wasser zieht man vom Gehalte der gemessenen Flasche ab, um das Volum des ausgeflossenen Wassers zu erhalten. In diesem ist eine kleine Menge enthalten, welche nicht dazu gehört, nämlich diejenige, welche das innere Trichterrohr auf die Höhe füllte, um welche der Wasserspiegel in der Woulf'schen Flasche gesunken ist. Dieser Fehler ist sehr klein, und nur bei absoluten Messungen zu beachten. Bei allen Messungen nach Art des Titrirverfahrens ist er proportional der Menge des ausgeflossenen Wassers und also in beiden Angaben gleichmässig enthalten. Man kann ihn corrigiren, wenn man sich ein Stück der inneren Röhre zur Seite gelegt hat, und dies ebenso hoch von dem ausgeflossenen Wasser

füllt, als der Wasserspiegel gesunken ist, und nun erst zur Messung des ausgeflossenen Wassers schreitet.

Es kam nun darauf an, den Grad der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode durch Versuche zu ermitteln, denn in Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung wird sie kaum von einer reinen Titriranalyse übertroffen.

Gesetzt, wir wollten kohlen-sauren Kalk (in einem Mergel, Dammerde) bestimmen. Es wurden 2 Grm. reiner gefällter kohlen-saurer Kalk abgewogen und in dem Apparate zersetzt. Es flossen 475 CC. Wasser aus. Nun wurde 1 Grm. kohlen-saurer Kalk abgewogen und nach obiger Titrestellung zu bestimmen gesucht. Es flossen 238,6 CC. Wasser aus. Wir haben nun $475 : 2 = 238,6 : x$.

Wir fanden 1,004 Grm. statt 1 Grm.

Es ist hier absichtlich nur ein Versuch von jeder Art genommen, um zu sehen, wie genau die Resultate, die dicht hinter einander gewonnen werden, mit einander stimmen; denn wenn man mehrere Titrestimmungen als Bedingung setzte, so würde die Arbeit zu zeitraubend werden. Es wurden nun zum Vergleich der einzelnen Zahlen die folgenden Versuche angestellt.

2 Grm. kohlen-saurer Kalk.	1 Grm. kohlen-saurer Kalk.
1) 465 CC.	1) 238,6 CC.
2) 475	2) 238,3
3) 481,2	3) 240,4
4) 482,4	4) 240,6
5) 473,3	5) 238,6
6) 475,7	
7) 480,4	Mittel 239,3 CC.

Mittel 476,1 CC.

Berechnen wir das eine Gramm aus der Mittelzahl der zwei Gramm, so erhalten wir wieder 1,004 Grm. statt 1 Grm. Lassen wir aus der ersten Reihe den ersten Versuch, als zu weit vom Mittel entfernt, weg, so ist das neue Mittel der sechs übrigen Versuche 478 CC., und darnach berechnet sich das eine Gramm kohlen-saurer Kalk zu 1,0016 Grm., und nehmen wir die am weitesten auseinander stehenden Resultate beider Reihen, nämlich aus der ersten Reihe den fünften, aus der zweiten den vierten Versuch, so berechnet sich daraus 0,9974 Grm. kohlen-saurer Kalk statt 1 Grm. Es ist also in den zwei ungünstigsten Fällen der Fehler $\frac{1}{4}$ Proc., im günstigsten nur $\frac{16}{100}$ Proc.

Um den Gehalt einer Ackererde an kohlen-saurem Kalk zu ermitteln, wurden jedesmal 10 Grm. der getrockneten Erde in dem Apparate zersetzt. Das ausgeflossene Wasser betrug

- 1) 160 CC.
- 2) 160,5 „

Nach dem obigen Ansatz von 476,1 CC. Kohlensäure = 2 Grm. kohlensaurer Kalk geben:

160 CC. CO_2 0,672 Grm. = 6,72 Proc. kohlensaurer Kalk,
und 160,5 „ „ 0,674 „ = 6,74 „ „ „ „

Es solle der Kohlensäuregehalt einer *Magnesia carbonica* bestimmt werden.

Zur Titrestellung wurde 1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk, welcher 0,44 Grm. Kohlensäure enthält, im Apparate zersetzt. Das ausfliessende Wasser wurde in einer 300 CC. Flasche aufgefangen, und es mussten noch 58 CC. Wasser hinzugelassen werden, um die Flasche zu füllen. Es waren also 242 CC. Wasser ausgeflossen.

Wurde nun 1 Grm. *Magnesia carbonica* zersetzt, so flossen unter denselben Verhältnissen 187 CC. Wasser aus, indem noch 113 CC. Wasser in die 300 CC. Flasche mussten zugelassen werden. Wir haben nun:

242 CC. : 0,44 Grm. CO_2 = 187 CC. : x Grm. CO_2 .

woraus $x = \frac{187 \cdot 0,44}{242} = 0,34$ Grm. CO_2 = 34 Proc.,

was mit den bekannten Analysen dieses Körpers sehr gut stimmt.

Nimmt man ein Gramm chemisch reines kohlensaures Natron als Ausgangspunkt, so kann man mit der daraus gewonnenen Zahl den Gehalt an kohlensaurem Natron in einer Soda ermitteln. Die Antwort hat alsdann die besondere Bedeutung, dass die gewonnene Zahl nur das Natron angiebt, welches im einfach kohlensauren Zustande vorhanden ist, denn reines Natron entwickelt keine Kohlensäure. Wäre Bicarbonat darin enthalten, so wäre die Antwort falsch, wenn man auf ein einfaches Carbonat berechnete. Es liesse sich so die Kohlensäure einer ätzenden Lauge ermitteln; allein dazu haben wir weit genauere Mittel in der Maassanalyse kennen gelernt, und die Methode findet ihre eigentliche Anwendung, wenn viele Analysen derselben Art vorkommen, bei denen man sich mit einer sogenannten praktischen Genauigkeit begnügt.

Ein ähnliches Princip zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Kalksteinen, Erden, Mergel und dergl. ist von Dr. Pinkus in Insterburg vorgeschlagen worden. Er misst die Spannung der entwickelten Kohlensäure durch eine gehobene Quecksilbersäule bei gleichbleibendem Volum, während in dem vorhin beschriebenen Apparate dies Volum bei gleichbleibender Spannung gemessen wird.

Der Apparat von Dr. Pinkus besteht aus einer zweihalsigen Flasche (Fig. 20), von denen der eine fast horizontal steht und mit einem sehr gut schliessenden Glasstöpsel geschlossen ist. Auf dem geraden Halse sitzt mittelst einer eingekitteten Hülse mit Ueberwurfschraube und Konus ein an beiden Seiten offenes Barometerrohr mit Glaskugel in der Mitte. Die herabreichenden Schenkel dieser Glasröhre sind mit Quecksilber bis an den Anfangspunkt der Scala gefüllt. An der Flasche befindet sich eine horizontale Marke, bis zu welcher die Flasche mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist. Sie ist dann für 15 bis 20 Versuche in Ordnung.

Eine denselben Zweck erreichende Construction ist in Fig. 21 abgebildet. Die grosse Flasche enthält selbst das Quecksilber, und dies

Fig. 20.

Fig. 21.



Dr. Pinkus' Apparat.

wird durch den Druck des entwickelten Gases in die Glasröhre hineingetrieben. Auf dem Quecksilber liegt eine Schicht starker aber nicht rauchender Salzsäure bis zu einem Striche. Man misst die Quecksilbersäule von dem Niveau in der Flasche bis zu der Höhe in der Glasröhre nach Millimetern aus, und erhält so den Druck des Gases. Der Versuch wird in der Art angestellt, dass man die zu untersuchende abgewogene Probe in Filtrirpapier einwickelt, in den Hals der Flasche einsteckt, und dann mit einer Bewegung sowohl das Papierconvolut herunterschiebt, als auch zugleich die Flasche schliesst. Das Quecksilber beginnt sogleich zu steigen, und steigt bis alle kohlensaure Salze zersetzt sind. Es erreicht dann die höchste Höhe und sinkt nachher wegen eintretender Absorption etwas herunter. Die Operation ist ungemein einfach und leicht auszuführen, sowie auch die Zahlen sehr gut abzulesen. Eine Unsicherheit entsteht durch die zunehmende Absorption, für die man wegen der sich ändernden Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Rechnung tragen kann. Herr Dr. Pinkus empfiehlt, um die Absorption zu vermindern, die Säure mit quarzigem Sande zu vermischen.

Die gehobene Quecksilbersäule ist das Maass des Druckes der Luft im Apparate. Da die Quecksilberröhre gegen den Inhalt der Flasche sehr klein ist, so nimmt man an, das Volum bliebe constant. Unter dieser Voraussetzung ist die Druckhöhe gleich der Spannung der Luft im Apparate. Dieser Druck entsteht aus dem einfachen Barometerdrucke, den die Luft bei Schliessung des Apparates hatte, und dem in demselben Raum comprimirt Kohlensäuren Gase. Gesetzt, das Luftvolum in der

Flasche betrüge 200 CC. und es entwickelten sich aus dem kohlen-sauren Salze auch 200 CC., so ist der innere Druck gleich 2 Atmosphären, und das Quecksilber muss in der senkrechten Röhre um eine Barometerhöhe steigen. Entwickeln sich nur 100 CC. kohlen-saures Gas, so ist der innere Druck 300, wenn der äussere 200 ist. Es verhält sich alsdann $200 : 300 = 760^{\text{mm}} : 1140^{\text{mm}}$, d. h. der innere Druck ist 1140^{mm} . Ziehen wir davon 760^{mm} ab, so bleiben 380^{mm} als die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre, welche 100 CC. kohlen-saures Gas anzeigt. Man ersieht also, dass je kleiner die Flasche ist, desto höher das Quecksilber für eine gleiche Menge kohlen-saurer Verbindungen steigen müsste; und dass man bei einem grossen Luftraume in der Flasche durch Vermehrung des Gewichtes der Probe jede beliebige Höhe erreichen kann.

Es sollte nun scheinen, als ob man die Scala sowohl theoretisch aus den eben entwickelten Sätzen, als auch praktisch durch Anwendung verschiedener gewogener Mengen einer kohlen-sauren Verbindung aufstellen könne. Es lässt sich die Scala jedoch nicht theoretisch feststellen, weil die Absorption ein Hinderniss in den Weg stellt.

Ich habe dieserhalb mehrere Versuche angestellt. 0,5 Grm. reiner kohlen-saurer Kalk hob in drei Versuchen die Quecksilbersäule auf 357, 358 und 359^{mm} , also im Mittel auf 358^{mm} . Das Thermometer zeigte $20,3^{\circ}\text{C}$. und das Barometer 763^{mm} . Der leere Inhalt der Flasche war 236 CC. Obige 0,5 Grm. kohlen-saurer Kalk enthalten 0,22 Grm. Koh-säure, und diese nehmen bei 0°C . und 760^{mm} einen Raum von 111,86 CC. ein, nach Rose's Tafeln. Corrigirt man erst auf $20,3^{\circ}\text{C}$., so erhält man 118 CC.

Dann auf 763^{mm} corrigirt = $116,3$ „
und endlich auf Feuchtigkeit = $118,89$ „

Der Druck im Apparate verhält sich also zum äussern = $236 : 236 + 118,89$ oder $236 : 354,89 = 763 : 1147$.

Ziehen wir 763^{mm} von 1147^{mm} ab, so bleiben Ueberdruck 386^{mm} , während der Versuch 358^{mm} gegeben hat. Es fehlen also 28^{mm} , die auf Rechnung der Absorption kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 Grm. kohlen-saurem Kalk 71^{mm} Quecksilberhöhe. Daraus folgt, dass man die Scala nicht theoretisch anfertigen könne. Es bleibt also nur eine praktische Aufstellung übrig, die ich dem Herrn Erfinder dringend ans Herz gelegt habe, da der Apparat wegen der Leichtigkeit seiner Handhabung wohl einige Mühe zur Beseitigung seiner Mängel verdient.