

Chemische Mittheilungen

Autor(en): **Brunner, C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1853)**

Heft 296-298

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-318414>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

C. Brunner, Chemische Mittheilungen.

(Vorgetragen den 11. Juni 1853.)

I. Ueber die Analyse der atmosphärischen Luft.

Die chemische Zerlegung der atmosphärischen Luft bietet sowohl für die Wissenschaft als für die Praxis so viel Interesse dar, dass man sich nicht wundern kann, wenn in älterer und neuerer Zeit eine grosse Anzahl von Versuchen gemacht wurden, dieselbe auf möglichst genaue Art auszuführen. Es bildet bekanntlich dieser Theil der chemischen Analyse einen eigenen Abschnitt in allen Lehrbüchern und aller Bestrebungen ungeachtet sind die Akten hierüber noch nicht geschlossen. Besonderen Fleiss wandten die Chemiker auf die genaue Bestimmung der Verhältnisse der beiden Hauptbestandtheile, die man ihrer Masse nach und wegen ihrer überaus grossen Beständigkeit als die wesentlichen oder Hauptbestandtheile betrachtet, während man alle andern wegen ihrer relativ viel geringern Quantität und ihrer aus lokalen Ursachen abzuleitenden Veränderlichkeit als unwesentliche Bestandtheile oder zufällige Einmischung anzusehen pflegt. Die Methoden zu einer genauen Bestimmung dieser beiden Hauptbestandtheile, die sogenannte Eudiometrie im engern Sinne, sind in der neuesten Zeit zu einer grossen Vollkommenheit gebracht worden.

Die meisten derselben beruhen, wie man weiss, auf dem Prinzip der Messung des Volumens der in Arbeit genommenen Luft und nachherige ähnliche Bestimmung des Volumens des zurückbleibenden Stickstoffes, nachdem

(Bern. Mitth. September 1853.)

der Sauerstoff durch irgend ein Mittel entfernt wurde. Ich habe im Jahr 1833 zuerst eine Methode beschrieben, den Sauerstoff nach dem Gewichte zu bestimmen, die seither auf mehrere Weise abgeändert, von vielen Chemikern benutzt wurde. Obgleich ich weit davon entfernt bin, diese der mittlerweile von mehreren ausgezeichneten Gelehrten verbesserten Volta'schen Methode vorzuziehen, so sei es mir doch gestattet, hier auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher vielleicht nicht ganz ungeeignet sein möchte, sie in gewissen Fällen anzuwenden, um so mehr, da die Resultate in Bezug auf Genauigkeit mit jenen vielleicht wohl concurriren dürften.

Der Apparat zu diesen Versuchen ist der sogenannte Aspirator, d. h. ein Gefäss, in dessen obere Oeffnung so viel an Volumen Luft einströmt als aus der untern Oeffnung Flüssigkeit ausfliesst*). Die einströmende atmosphärische Luft wird durch einen mit einem geeigneten Absorptionsmittel versehenen Apparat geleitet, der durch seine Gewichtszunahme die Menge von Sauerstoff angibt, während der Stickstoff aus dem Volumen der abgelaufenen Flüssigkeit bestimmt wird. Das relative Verhältniss beider ergibt hierauf eine leichte Berechnung.

Als Asorptionsmittel hatte ich zuerst fein zertheiltes Eisen und Kupfer angewandt, welche im Glühen den Sauerstoff aufnehmen, später Phosphor, welcher grössere

*) Man hat in neuerer Zeit diesen Apparat, den ich im Jahre 1830 zuerst beschrieb, auf mehrere Arten abgeändert. Ich kann nicht finden, dass diese Abänderungen wesentliche Verbesserungen seien. Ist es um eine längere Zeit anhaltende Anwendung zu thun, so dürfte die in Pogg. Ann. Bd. 38 beschriebene Einrichtung wohl die bequemste sein. Ist dagegen die Gleichförmigkeit der Wirkung erforderlich, so wird die unten zu beschreibende in den meisten Fällen hinlängliche Regelmässigkeit gewähren.

Bequemlichkeit der Manipulation darbietet. Viele solche Analysen sind seither von Andern veröffentlicht worden*).

Es ist klar, dass sowohl dieses als überhaupt alle bisherigen Methoden die Zusammensetzung eines Quantums atmosphärischer Luft angaben, wie dieselben in dem Momente, da sie gefasst wird, beschaffen ist und man sieht wohl mit Recht als einen Vorzug an, wenn der Versuch selbst keinen zu grossen Zeitaufwand erfordert. Die natürliche Folge hievon ist jedoch, dass, um mittlere Werthe zu erhalten, z. B. um die Beschaffenheit der Atmosphäre während einer gewissen Zeitdauer zu erforschen, wie dieses z. B. mehrmals zu medizinischen Zwecken geschah, Versuche zu verschiedenen Zeiten angestellt werden müssen, aus denen man durch Rechnung ein Mittel erhält, etwa wie bei Thermometer- und Barometerbeobachtungen.

Man wird leicht einsehen, dass mit Hülfe des Aspirators ein solches Mittel ohne Mühe direkt erhalten werden kann, wenn derselbe so eingerichtet wird, dass der Versuch durch zweckmässige Regulirung der ablaufenden Flüssigkeit auf die gewünschte Zeitdauer ausgedehnt wird. und zugleich das Abfliessen selbst möglich gleichförmig geschieht. Es ist alsdann nur noch erforderlich, das zu einer solchen langsamen Wirkung geeigneteste Absorptionsmittel für den Sauerstoff aufzusuchen.

Folgendes auf dieses Prinzip gegründetes Verfahren hat sich während einer Reihe von Versuchen als zweckmässig bewährt.

*) Eine solche Reihe von Versuchen wurde unter andern vor kurzem von Lakowsky angestellt. Derselbe bediente sich des Phosphor-Eudiometers und scheint sehr nahe übereinstimmende Resultate erhalten zu haben. (s. Ann. der Chemie und Pharm. LXXV, 176.)

Die Aspiratorflasche Fig. 1. A von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt enthält gewöhnliches Oel, welches durch den Hahn α in die Messflasche B in beliebiger Zeit abgelassen werden kann, Der Cubikinhalt dieser letztern bis an ein an ihrem Halse befindliches Zeichen x ist genau bestimmt *).

Um während des Versuches das Ausfliessen constant zu erhalten, wird die eindringende Luft durch die bis nahe auf die Ausflussröhre hinabsteigende Mariottesche Röhre hineingelassen. Aus bekannten Gründen wird nun die ganze Zeit hindurch der Ausfluss durch die stets sich gleich bleibende Flüssigkeitssäule $c b$ bedingt und also völlig gleichmässig bleiben. Nur muss die Menge von Oel so abgepasst sein, dass kurz vor dem Ende der Operation die Oeffnung der Röhre aus dem Oel hinaus steht, indem sonst das eingedrungene Stickgas sich unter

*) Da diese Cubikbestimmung eine wesentliche Bedingung ist, so kann ich nicht umhin, folgendes zu bemerken. Um den Inhalt einer solchen Flasche genau zu bestimmen, tarirt man dieselbe mit destillirtem Wasser bis an das Zeichen gefüllt auf einer Wage, die bei einer Flasche von 1 Liter wenigstens noch ein Centigramm anzeigt, bestimmt genau die Temperatur des Wassers, giesst es aus, trocknet die Flasche vollkommen aus und ersetzt nun, nachdem man sie wieder auf die Wage gebracht, das herausgenommene Wasser durch Gewichte. Hierauf wird berechnet, wie viel die Flasche, da diese Wägung die Menge Wasser, die sie bei der beobachteten Temperatur fasste, angibt, bei $+ 4^{\circ}$ C fassen würde und zu der gefundenen Zahl das Gewicht eines gleich grossen Volumens Luft hinzuaddirt. Der so gefundene Werth gibt, das Gramm für den Cub.-Centimeter genommen, den Rauminhalt der Flasche. Hat man keine geeignete Wage, um eine Flasche von dieser Grösse genau zu bestimmen, so wird eine kleinere auf die eben angeführte Art gemessen, dann diese so oft als es erforderlich ist, mit Quecksilber gefüllt in die grössere, deren Inhalt bestimmt werden werden soll, ausgegossen und nach öfterm Eingiessen dieses Quecksilbermasses das noch fehlende mit Wasser nachgefüllt, dessen Gewicht bestimmt ist. Jedenfalls wird man wohl thun, aus zwei oder drei solchen Massbestimmungen das Mittel zu machen. Man wird jedoch finden, dass sie sehr nahe zusammentreffen.

einem um die Höhe des Eintauchens zu geringen atmosphärischen Drucke befände. Die kleine Unregelmässigkeit, welche während des Versuches durch einen etwa eintretenden Temperaturwechsel des bereits eingetretenen Stickgases veranlasst werden kann, wird als höchst gering auf den wahren Mittelwerth keinen merklichen Einfluss haben.

Da es wie natürlich von der höchsten Wichtigkeit ist, zur genauen Bestimmung des Stickgases die Temperatur und den Druck, unter welchen es sich befindet, auf's Genaueste zu kennen, so ist zur Bestimmung der erstern in den mittlern Hals der Aspiratorflasche ein Thermometer luftdicht eingekittet, welches $\frac{1}{10}$ Grade noch unmittelbar angibt. Der Druck, unter welchem sich das Gas befindet, wird am Ende jedes Versuches mittelst des Barometers bestimmt. Um bei dieser Volumenbestimmung des Stickstoffes jeder Korrektur wegen Tension der Sperrungsflüssigkeit entoben zu sein, hat man Oel als solche angewandt. Man könnte auch Quecksilber gebrauchen, wenn nicht der Apparat hiedurch bei Anwendung eines etwas grossen Volumens (1—1 $\frac{1}{2}$ Liter) etwas unbequem würde.

Als Absorptionsmittel für den Sauerstoff können mehrere bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydirbare, zugleich nicht flüchtige Substanzen angewandt werden. Nach vielen Versuchen bewährte sich metallisches Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet am besten *).

*) Ich versuchte noch andere Substanzen als Absorptionsmittel des Sauerstoffes anzuwenden, fand jedoch keine, die dem mit Schwefelsäure befeuchteten Kupfer vorzuziehen wäre. Das beste Resultat gab Kaliumschwefelleber (5 Gramm in 15 Grammen Wasser gelöst und in 1 $\frac{1}{2}$ —2 Bogen Papier aufgesogen). Doch lassen mich einige Beobachtungen vermuthen, dass hiedurch etwas Stickstoff absorbirt werde, wie dieses übrigens schon früher bemerkt wurde. Eisenvitriol, frisch gefülltes Eisenoxydul, gallussaures Kali gaben ungenügende Resultate.

Aus den Versuchen von Bérard *) ist es nämlich bekannt, dass das metallische Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet durch den atmosphärischen Sauerstoff sehr rasch oxydirt wird. Es war nun blos darum zu thun, eine Anwendungsmethode aufzufinden, bei welcher die Absorption des Sauerstoffes vollständig wäre. Durch folgende Einrichtung wird man dieses erreichen.

df ist eine Glasröhre, deren weiterer ungefähr 15 Centim. langer Theil *ef* ungefähr 2 Centim. Durchmesser hat. In diesen Theil bringt man abwechselnd pulverförmiges metallisches Kupfer und Fliesspapier, so dass beide ungefähr gleichmässig in dem ganzen Raume vertheilt sind. Zu einem Apparate von angegebener Dimension ist ein Bogen gewöhnliches Fliesspapier und 10 Grammen Kupfer **) ein zweckmässiges Verhältniss. Um den Apparat gleichmässig zu füllen, zerreisst man den Bogen in Oktavblättchen, stopft eines nach dem andern hinein und schüttet nach jedem ungefähr dann $\frac{1}{8}$ des anzuwendenden Kupfers hinein. Zum Befeuchten der Einfüllung fügt man eine Mischung von 4 Grammen gewöhnliche Schwefelsäure und 8 Grammen Wasser hinzu, welche Flüssigkeit man beim Einfüllen in ungefähr 3 Antheilen

*) Poggendorfs Annalen XIV. 285.

**) Das Kupfer wird hiezu nach der Nr. 224 dieser Mittheilungen beschriebenen Methode bereitet, indem man Eisenblech in eine kochende Lösung von 1 Kupfervitriol in 10 Wasser eintaucht und den sich ansetzenden Schlamm von metallischem Kupfer mit einer Bürste in ein Gefäss mit Wasser abreibt. Das mit verdünnter Schwefelsäure von allem Eisen befreite flockig-pulverige Kupfer wird nach gehörigem Auswaschen getrocknet und da es sich hiebei immer ein wenig oxydirt, durch Erhitzen in einer Glasröhre in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas vollkommen metallisch dargestellt. Diese letztere Operation darf nicht versäumt werden, indem es sonst bedeutend weniger wirksam wäre.

nachgiesst. Zuletzt überzeugt man sich durch Ansaugen, dass die Ladung der durchströmenden Luft den Durchgang gestattet und sucht solches, wenn es nicht der Fall wäre, durch Einführen eines starken Messingdrahtes zu erhalten.

Der andere Theil der Absorptionsröhre *de* wird mit erbsengrossen Stückchen Bimsstein angefüllt und diese durch Nachgiessen von 30 — 40 Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Wie man leicht bemerkt, so hat dieser Theil des Apparates den Zweck, das Entweichen von Wasser aus *ef* beim Durchströmen der Luft zu verhindern. Es ist zweckmässig, bei *d*, *e* und *f* leichte Bäschchen von Baumwolle anzubringen, damit während der Manipulation und besonders während des Wägens der Inhalt des Apparates unverrückt bleibe.

Endlich ist noch zu bemerken, dass die in den Apparat einströmende Luft, bevor sie in die Absorptionsröhre *ef* gelangt, durch eine mit dieser verbundene ähnliche Röhre geleitet wird, welche in ihrem vordern Theil etwas Kalkhydrat, im hintern Bimsstein mit Schwefelsäure enthält und die Bestimmung hat, die Luft von Kohlensäure und Wasserdampf zu befreien.

Der Versuch ist nun ganz leicht anzustellen. Nachdem die Absorptionsröhre genau gewogen, wird sie mit dem Aspirator und der zuletzt erwähnten Röhre durch gut schliessende Korke verbunden. Alsdann öffnet man behutsam den Hahn der Aspiratorflasche und leitet den Abfluss des Oeles so ein, dass nach vorher gemachter Erfahrung die Messflasche in der für den Versuch gewünschten Zeit voll werden kann. Bei einem Inhalte dieser letztern von ungefähr 1100 Cubik-Centimeter wird das Abfliessen von 1 Tropfen in je $2\frac{1}{2}$ —3 Sekunden zu

einem Versuche von 24 Stunden passend sein. Da es unbequem wäre, gegen das Ende der Operation den Apparat überwachen zu müssen, um das Ueberfließen zu vermeiden, so ist der Hahn mit einer heberförmigen Ansatzröhre versehen, welche so in den Hals der Messflasche gesteckt wird, dass wenn diese nahe bis zum Zeichen, z. B. bis h , voll geworden ist, das Oel in der Aspiratorflasche mit dem bereits abgelassenen im gleichen Niveau steht, wodurch natürlich das fernere Abfließen nicht mehr gestattet ist. Kommt hierauf der Beobachter hinzu, so beendet er den Versuch durch Tieferstellen der Messflasche, wie es die punktirte Zeichnung anzeigt, und lässt nachträglich noch so viel Oel abfließen, bis das Zeichen erreicht ist, schliesst nun den Hahn und notirt den Barometerstand und die Temperatur des im Aspirator befindlichen Stickgases. Damit das Volumen dieses letztern nicht durch Temperaturveränderungen von aussen, z. B. die Nähe des Beobachters, ohne dass das in der Mitte hängende Thermometer bei der geringen Wärmeleitungsfähigkeit der Gase es sogleich angäbe, verändert werde, ist es nothwendig, die Aspiratorflasche während des Versuches mit einem Futeral von Pappe zu bedecken, und den Zwischenraum zwischen diesem und der Flasche, welcher etwa 1 Zoll betragen kann, mit gröblich zerstoßener Holzkohle auszufüllen, wie es Figur 1 zeigt.

Die Berechnung des Versuches ist nun folgende. Es sei die Gewichtszunahme der Röhre $c d = n$, der auf 0 reduzirte Barometerstand zu Ende des Versuches = B, die Temperatur des Stickgases am Ende des Versuches = t , so ist das mit dem durch das abgelassene Oel (oder Quecksilber) in Cubik-Centimetern bestimmten Volumen Stickgas zu vergleichende Volumen Sauerstoffgas

$$= \frac{n \times 699,398 \text{ *)} \times 1 + 0,003665 t \times 760}{\text{B.}}$$

B.

Um die Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Methode zu prüfen, wollen wir zuerst das Prinzip als richtig voraussetzen, d. h. annehmen, dass wirklich aller Sauerstoff absorbiert werde und untersuchen, welche Fehlerquellen in der Manipulation des Apparates liegen mögen.

Vorerst ist eine richtige Messung der Flasche, in welche das Oel abfließt, erforderlich. Durch die oben beschriebene Methode wird man mit Anwendung einer guten Wage und Wiederholung des Versuches leicht so nahe übereinstimmende Werthe erhalten, dass ein daraus gezogenes Mittel alle Beruhigung gewährt. Es muss noch bemerkt werden, dass man nicht versäumen darf, die Flasche jedesmal vor einem Versuche genau auszuwischen, damit nicht durch das darin hängen gebliebene Oel der Rauminhalt zu klein sei. Es beträgt dieses mehr als man, ohne es versucht zu haben, glauben wird.

Die Temperatur des Stickstoffes muss möglichst genau bestimmt werden. Zu diesem Ende muss das eingesetzte Thermometer $\frac{1}{10}^{\circ}$ mit Sicherheit angeben. Die Berechnung ergibt, dass wenn z. B. die Temperatur um 1° falsch bestimmt wird, etwa 11° statt 10° , der Sauerstoffgehalt ungefähr um 0,07 zu hoch ausfällt. Bei höhern Temperaturen würde natürlich der Fehler noch bedeutender.

Aus einem andern Grunde sind auch bedeutende Temperaturveränderungen während des Versuches möglichst zu vermeiden. Da nämlich das Abfließen des Oeles sehr langsam geschieht, so könnte es vorkommen, dass, wenn eine merkliche Erwärmung des bereits in die Flasche ein-

*) Volumen von 1 Gramm Sauerstoff bis 0° und 760 Millim. Barometerstand in Cubik-Centimetern.

getretenen Gases einträte, ein Antheil desselben (der seinen Sauerstoff bereits an das Kupfer abgegeben) durch die Absorptionsröhre hinausginge und bei nachmaligem Abkühlen des Apparates durch frisch eintretende Luft ersetzt würde. In diesem Falle würde natürlich zu viel Sauerstoff erhalten werden. Diese Gefahr wird zwar durch die angesetzte Vorröhre vermindert, indem erst wenn die Ausdehnung so bedeutend wäre, dass das Gas aus der Absorptionsröhre bis in die Mündung dieser letztern gelangte, dieser Fall eintreten würde. Immerhin gebietet die Vorsicht, den Apparat so aufzustellen, dass diese Störung möglichst vermieden werde und ihn zu diesem Ende durch einen schlechten Wärmeleiter wie oben angegeben wurde, zu schützen.

Um über diesen Punkt, nämlich über die richtige Bestimmung des Stickstoffvolumens vollkommene Sicherheit zu erlangen, war es nöthig, auf dem Wege des Versuches zu bestimmen, in wieferne überhaupt die Messung eines Gases bezüglich auf die Temperatur verlässlich sei. Da eine solche Bestimmung auf alle Methoden, bei denen der Aspirator Anwendung findet, von grösstem Einfluss ist, so schien eine eigens in dieser Absicht angestellte Reihe von Versuchen wohl nicht überflüssig.

Es wurde zu diesem Ende die Aspiratorflasche mit Oel vollkommen angefüllt, alsdann ein genau gemessenes Volumen des letztern (1089,788 Cub.-Centim.) herausgenommen und nun in die Oeffnung *g* eine zweiseitenliche Röhre, die genau in Cub.-Centim. getheilt und mit einer Skale versehen war, so eingesetzt, dass der eingesetzte Schenkel derselben genau unter dem Stöpsel mündete, der andere etwa 3 Fuss lang absteigende in eine weite, unten geschlossene und mit Oel gefüllte Röhre eintauchte, durch deren höhere oder niedrigere Stellung

die beiden äussern und innern Oberflächen des die eingeschlossene Luft absperrenden Oeles gleich gestellt werden konnten. War nun auf diese Art ein bekanntes Volumen Luft, nämlich jene 1089.788 Cub.-Centim. + der in der Röhre enthaltenen, eingeschlossen, so musste ihr Volumen mit der Berechnung, die das eingesetzte Thermometer und der Barometerstand mitgeben, bei allen etwa vorkommenden Fällen auf 0^0 und einen constanten Druck, zum Beispiel 1000 Millimeter, berechnet übereinstimmen.

Eine Reihe solcher Beobachtungen zwischen + 12 und 17^0 C. und verschiedenen Barometerständen angestellt, ergaben das Resultat, dass wenn die Aspiratorflasche der freien Luft ausgesetzt ist, das beobachtete Volumen leicht um 0,5 p. c. variiren kann. Bei einer Umgebung mit einem Futeral von Pappe zeigten sich Abweichungen von 0,2—0,3 p. c. Bei der oben beschriebenen Einrichtung durch Umgebung mit Kohle steigen die Abweichungen selten über 0,1 p. c. vom Mittelwerthe.

Nicht nur werden hiedurch die so leicht eintretenden Wärmeströmungen von Aussen verhindert, sondern da die Temperatur in der ganzen eingeschlossenen Luftmasse überhaupt sich nur höchst wenig verändert, oft kaum um 1^0 C. in 24 Stunden, so hat man eine grössere Sicherheit, dass das Thermometer die wahre Temperatur der ganzen Luftmasse anzeigt. Setzen wir den möglichen Fehler aber auf 0,2 p. c., so ergibt sich hieraus, da der Stickstoff beiläufig $\frac{4}{5}$ des Luftvolumens ausmacht, ein Fehler für den Sauerstoffgehalt bei einem eudiometrischen Versuche = 0,04 p. c., womit man sich gewiss beruhigen kann.

Betrachten wir nun die übrigen Fehlerquellen der Methode.

Was zunächst die Wägungen anbetrifft, so ist es nicht schwierig, diese bis auf einen Fehler von 1 Milligramm genau zu erhalten. Es ist bei Wägung solcher Apparate ein grosser Vortheil, die eine Wagschale fortzunehmen und den zu wägenden Apparat unmittelbar an der Stelle derselben an den Wagbalken aufzuhängen. Die Aufhängung geschieht mittelst eines hackenförmig gekrümmten Kupferdrahtes, wie es Fig. 2 in natürlicher Grösse zeigt. In die nach oben gerichtete Oeffnung der Röhre wird ein kleines Schälchen α eingesetzt, worin sich ein Gewicht befindet, welches die zu erwartende Sauerstoffmenge etwas übertrifft, z. B. 0,5 Gramm, und der Apparat auf's Genaueste tarirt. Nach vollendetem Versuche geschieht die Wägung durch Ersetzen des mittarirten Gewichtes durch die erforderlichen kleinern Gewichte.

Es ist zu bemerken, dass bei diesen Wägungen nicht gar zu langsam verfahren werden darf. Lässt man nämlich die scharf tarirte Röhre eine Zeit lang, z. B. 10 Minuten hängen, so nimmt sie um einige Milligramme an Gewicht zu, indem durch den Luftwechsel schon etwas Sauerstoff oder auch Wasser absorbiert wird. Diese Zunahme rührt nicht etwa von Anziehen von Feuchtigkeit auf der äussern Fläche des Apparates her, denn durch Abwischen wird sie nicht aufgehoben. Aus dem nämlichen Grunde muss auch die Röhre erst unmittelbar vor dem Versuche tarirt werden.

Das schwefelsäurehaltige Wasser, womit das Papier, welches mit dem Kupfer eingefüllt wird, getränkt ist, kann keinen merklichen Gewichtsfehler veranlassen, indem der in dem Luftzuge verdunstende Antheil desselben von der in dem hintern Theile der Röhre befindlichen Schwefelsäure vollständig zurückgehalten wird. Direkte Versuche, die ich schon vor längerer Zeit bei meinen hygrometrischen

Bestimmungen erwähnte*), gaben hierüber vollkommene Beruhigung.

Zum Schlusse führe ich das Ergebniss einer freilich nicht sehr langen Reihe von Versuchen an, wie ich sie nach einiger Einübung des beschriebenen Verfahrens erhielt.

Anfang des Versuches.	Barometer.	Temperatur.	Ende des Versuches.	Abgeschlossenes Oel in C.-C.	Barometer.	Temperatur.	Barometer auf O ^o reduziert B.	Sauerstoff in Gramm.	Volumen des Sauerstoffes bei O ^o und B.	Sauerstoff in Volumprozenten.
25. Mai 3 Uhr N.	711.	15,5	26. Mai 9 Uhr M.	1089,788	712	14,4	710,1	0,366	288,405	20,92
26. Mai 11 Uhr M.	712	14,5	27. Mai 10 ¹ / ₂ U. M.	1089,788	715	16,4	712,8	0,369	290,770	21,07
27. Mai- 4 ¹ / ₂ U. N.	713.4	16,1	28. Mai 8 Uhr M.	1089,788	717	15,	715	0,366	287,044	20,84
28. Mai 12 ¹ / ₂ Uhr.	716	15,7	29. Mai 7 ¹ / ₂ Uhr M.	1089,788	716	15,	714	0,370	290,597	21,05
31. Mai 4 ¹ / ₂ U. N.	716.	13,8	1. Juni 12 Uhr.	1087,797	715	14,	713,2	0,368	288,328	20,95
1. Juni 12 ¹ / ₂ Uhr.	715	14,4	2. Juni 8 Uhr M.	1089,788	718	13,7	716,2	0,368	286,821	20,83
2. Juni 12 ¹ / ₂ Uhr.	717	14,8	3. Juni 11 ¹ / ₂ Uhr.	1089,788	716	14,5	714	0,367	287,532	20,87
									Mittel	20,93

*) Poggendorffs Annalen Bd. XX. S. 277. Die neuesten Versuche von Andrew (Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXXV. S. 263) bestätigen meine frühern Angaben vollkommen.

Man sieht, dass diese Bestimmungen mit den neuesten von Regnault, welcher für die Luft in Paris 20,96 p. c. Sauerstoff findet, sehr nahe zusammenstimmen.

II. Ueber die Bereitung der rauchenden Salpetersäure.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Bereitungsarten der rauchenden Salpetersäure gehen darauf hinaus, dieselbe bei der Bereitung der gewöhnlichen als Nebenprodukt zu erhalten, wozu die früher gebräuchliche Methode auf zwei Theile Salpeter etwa 1 Theil englische Schwefelsäure anzuwenden, die beste Gelegenheit darbietet. Da nämlich bei einem solchen Verhältniss gegen das Ende der Destillation eine ziemlich hohe Temperatur angewandt werden muss, so wird durch diese ein Antheil der eben frei werdenden Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zersetzt, welche letztere sich dem Destillate beimengt und ihm die bekannte rauchende Eigenschaft ertheilt.

Destillirt man von einer solchen Säure eine kleine Menge ab, bis der Rückstand in der Retorte farbenlos geworden, so enthält das Destillat sämtliche salpetrige Säure. Man weiss jedoch, dass die so bereitete Säure verhältnissmässig nur wenig beträgt und als eine Mischung von salpetriger Säure (oder salpetersaurem Stickoxyd) mit Salpetersäure zu betrachten ist.

Ich versuchte, ob nicht durch eine reduzirende Wirkung bei der Darstellung der Salpetersäure dieselbe, wenigstens theilweise, in statu nascenti in rauchende Salpetersäure übergeführt werden möchte. Dieses gelingt auf folgende Art.

Man übergiesst in einer Retorte ein Gemenge von 100 krystallisirtem Salpeter und 5 Schwefel (Schwefelblumen) mit 100 gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Bei etwas grössern Mengen ist zu empfehlen, die Säure in mehrern Antheilen zuzusetzen, da sich die Mischung nicht unbedeutend erwärmt. Es wird nun bei gelinder Wärme und gut abgekühlter Vorlage destillirt, wobei sogleich von Anfang an eine stark roth gefärbte und rauchende Säure übergeht. Nach einiger Zeit macht sich der Schwefel aus dem Gemenge los und schwimmt mit rein gelber Farbe auf der flüssigen Mischung. Von diesem Zeitpunkte an geht wenig mehr rauchende, sondern meist nur gewöhnliche Salpetersäure über. Man thut daher gut, die Vorlage zu wechseln. Wenn von der oben angegebenen Menge etwa 50 Theile übergegangen, so ist dieses das richtige Verhältniss.

Die so erhaltene Säure ist von sehr stark rauchender Beschaffenheit und rother Farbe. Sie enthält eine nicht ganz unbedeutende Menge von Schwefelsäure, wie solches die Reaktion mit Chlorbaryum anzeigt. Destillirt man sie noch einmal für sich in einer mit einer langen Röhre, die an den Retortenhals (ohne Verkittung) angesteckt ist, versehenen Retorte, so geht bei sehr gelinder Wärme eine sehr stark rauchende von Schwefelsäure gänzlich freie Säure über, die sich in zwei Schichten trennt, wovon die obere die bekannte flüssige Substanz ist, welche von Berzelius als salpetersaures Stickoxyd, von Andern als Untersalpetersäure aufgeführt wird und die man allgemein als das rauchende Prinzip der gewöhnlich rauchenden Salpetersäure betrachtet. Dasselbe ist ungemein flüchtig und lässt sich in gewöhnlichen Temperaturen nicht gut aufbewahren, kann jedoch zweckmässig dazu verwendet

werden, durch Beimischung die gewöhnliche Salpetersäure in beliebigem Grade in rauchende zu verwandeln.

III. Untersuchung des sogenannten Wienerkalkes.

Unter dieser Benennung wird bei uns seit langer Zeit ein gebrannter Kalk in den Handel gebracht, dessen sich die Metallarbeiter zum Schleifen und Poliren bedienen.

Derselbe stellt ein vollkommen weisses zartes Pulver dar. Mit Wasser befeuchtet, erhitzt er sich nicht. Trocken der Luft ausgesetzt, zieht er in einigen Tagen kaum eine merkliche Menge Kohlensäure an, wohl aber in längerer Zeit, etwa in 8 oder 14 Tagen. Wird er aber feucht der Luft ausgesetzt, so findet man ihn den folgenden Tag schon stark kohlenensäurehaltig.

Der Umstand, dass er (in gut verschlossenen Flaschen verwahrt gehalten) nur sehr wenig Wasser beim Glühen abgibt, beweist, dass er in dem gebrannten Zustande entweder mechanisch gepulvert, oder wahrscheinlicher nach dem Löschen noch einmal gebrannt wurde. Dass er sich jedoch, obgleich fast wasserfrei, durch Befeuchten nicht merklich erhitzt schien auf eine chemische Verbindung zu deuten.

Die Analyse ergab von 100 Theilen

	Kalk	63,457
	Talkerde	33,808
Thonerde mit einer Spur von Eisenoxyd		2,550
Kohlensäure, Wasser und Verlust		0,185
		<hr/>
		100,000

Um zu versuchen, ob er künstlich dargestellt werden könnte, löste ich in dem durch die Analyse gegebenen Verhältniss kohlen-sauren Kalk und kohlen-saure Talkerde

in Salzsäure auf und fällte beide gemeinschaftlich mit kohlensaurem Natron. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in einem hessischen Tiegel zwei Stunden lang heftig geglüht. Er zeigte ziemlich genau das chemische Verhalten des Wienerkalks. Auch in technischen Beziehungen erklärten ihn einige Metallarbeiter für vollkommen brauchbar, obgleich etwas weniger gut als der Wienerkalk.

Da es aus diesen Erfahrungen hervorzugehen schien, dass der Wienerkalk wahrscheinlich durch Brennen von Dolomit dargestellt wird, so versuchte ich ein solches Präparat auf diesem Wege zu bereiten. Ich wählte hiezu denjenigen vom Monte Salvadore bei Lugano, dessen Analyse in 100 Theilen 56,250 kohlensauren Kalk

36,825	»	Talkerde
3,200		Thonerde und Eisenoxyd
3,725		Wasser und Verlust

100,000

gegeben hatte. Derselbe wurde in einem hessischen Tiegel stark geglüht, alsdann mit Wasser gelöscht und noch einmal mehrere Stunden lang heftig geglüht.

Der so erhaltene ätzende Kalk erhitzte sich mit Wasser, doch weniger stark als der gewöhnliche gebrannte Kalk. Als er trocken 24 Stunden an der Luft gelegen hatte, erhitzte er sich nicht mehr merklich, ohne dass er eine bemerkbare Menge von Kohlensäure angezogen hatte. Als er nun zu feinem Pulver gerieben wurde, schien er so ziemlich die Eigenschaften des Wienerkalks zu besitzen.

Bei einem Versuche zu technischem Gebrauch, den Herr Mechaniker Hipp anzustellen die Güte hatte, zeigte er sich dem Wienerkalk wenigstens gleich an Werth, wenn nicht vorzüglicher. Immerhin zeigte es sich,

(Bern. Mitth. September 1853.)

*

dass der unmittelbar nach dem Glühen zerriebene und sogleich in gut verschlossenen Flaschen verwahrte dem an der Luft zerfallenen vorzuziehen sei.

Die Vorzüglichkeit dieses Polirmittels beruht theils auf der Härte des fein geriebenen Pulvers, theils auf dem Umstande, dass derselbe wegen seines Talkerdegehaltes weniger leicht Wasser und Kohlensäure anzieht als der gewöhnliche Kalk. Immerhin ist es nöthig, ihn in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren, indem er gleich dem Wienerkalk nach längerer Zeit dennoch kohlen-sauer und dadurch unwirksam wird, oder wie die Arbeiter sagen: *v e r r a u c h t*.

Ich versuchte bei dieser Gelegenheit, ob nicht jener Dolomit von Lugano zur Bereitung von schwefelsaurer Talkerde benutzt werden könnte. Es wurde zu diesem Ende eine Probe des gebrannten Gesteines zu Pulver zerrieben, mit Wasser befeuchtet, nach dem Zerfallen mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und eine Zeit lang damit digerirt. Die erhaltene Flüssigkeit gab beim Abdampfen reichliche Krystalle von schwefelsaurer Talkerde.

Die Anwendbarkeit zu diesem Zwecke ist eine Sache der Berechnung. Es muss nämlich untersucht werden, ob die Kosten des Brennens und diejenigen der Schwefelsäure, die zur Sättigung des Gesteins (und zwar sowohl des Kalks als der Talkerde) erforderlich ist, mit dem erhaltenen Produkt in einem vortheilhaften Verhältnisse stehen, wie man es wohl erwarten darf. Die Kosten der Manipulation sind unbedeutend.

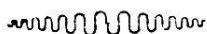


Fig. 1

