ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XCIV. Bandes zweites Heft.

Absorptiometrische Untersuchungen

von Dr. L. Carius,

Assistent am chem. Laboratorium zu Heidelberg.

(Hierzu Fig. 1 und 2 auf Tafel II.)

Professor Bunsen hat in seiner Abhandlung über das Absorptionsgesetz*) nachgewiesen, daß die vom Wasser aufgenommene Menge eines Gases für jede Temperatur einem Absorptionscoefficienten entspricht, welcher im directen Verhältniß mit dem Drucke wächst und abnimmt. Da in Gemengen der Druck jedes einzelnen Gases zugleich von dem relativen Verhältniß abhängt, in welchem die Gemengtheile zu einander stehen, so läßt sich aus dieser Abhängigkeit leicht die Bedingungsgleichung ableiten, welche zwischen dem Absorptionscoefficienten, dem Drucke der einzelnen Gase und ihren relativen Mengenverhältnissen besteht.

Sind in einem Gemisch von zwei Gasen die Absorptionscoefficienten α und β , sowie die Mengen derselben x und y unbekannt, so genügt es, ein und dasselbe abgemessene Volumen dieses Gemenges durch drei verschiedene Flüssigkeitsmengen absorbiren zu lassen, und die dabei unter einem

---

*) Diese Annalen XCIII, 1; über das Gesetz der Gasabsorption von Professor Bunsen.

bestimmten gemessenen Druck absorbirten Gasvolumina zu ermitteln, um vier Bedingungsgleichungen zu erhalten, aus welchen sich α , β , x und y ergeben.

Hat man die Werthe der Absorptionscoëfficienten der einzelnen Gase für die verschiedenen Temperaturen ein für allemal bestimmt, so braucht man dann nur diese Werthe mit den für α und β gefundenen zu vergleichen, um zu erfahren, welche Gase vorhanden waren. Mit Hülfe von α und β läßt sich dann auch x und y , oder die Zusammensetzung des Gemisches ohne Schwierigkeit finden.

Unter den neun Gasen, deren Absorptionscoëfficienten für Wasser in der oben erwähnten Abhandlung bestimmt sind, finden sich mehrere, deren Absorptionscoëfficienten einander so nahe liegen, daß es bei numerischen Berechnungen unentschieden bleibt, welchem dieser Gase der bei der absorptiometrischen Analyse gefundene Coëfficient zukommt. Es ist in der erwähnten Abhandlung darauf hingewiesen, daß diese Unsicherheit leicht dadurch gehoben werden kann, wenn man die Absorptionsversuche mit einer Flüssigkeit wiederholt, für welche die Absorptionscoëfficienten der fraglichen Gase weiter von einander abstehen. Die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten für andere Flüssigkeiten als Wasser erscheint von diesem Gesichtspunkte aus als ein wesentliches Bedürfnis der Eudiometrie.

Ich habe daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bunsen die Absorptionscoëfficienten mehrerer Gase für Alkohol nach denselben Methoden und mit demselben Instrumente bestimmt, welche in Prof. Bunsen's Abhandlung ausführlich beschrieben sind. Die Tensionsbestimmungen des Alkoholdampfes, welche zur Reduction der Rechnungselemente bei diesen Versuchen benutzt wurden, sind die von Muncke *) aus-

---

*) Gehler's physik. Wörterbuch, neue Bearbeitung, Bd. II, S. 357.

geführten, die ich den übrigen von verschiedenen Beobachtern vorliegenden Bestimmungen dieser Art vorzog, weil sie mit absolutem Alkohol angestellt sind und mir das meiste Vertrauen zu verdienen schienen.

Der bei den nachfolgenden Versuchen benutzte Alkohol besaß ein spec. Gewicht von 0,792 bei $+ 20^{\circ} \text{C.}$, und war also absolut.

1. Wasserstoffgas in Alkohol.

Das Gas wurde aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure bereitet.

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 1)	Differenz
1	1,0	0,06916	0,06910	— 0,00006
2	5,0	0,06847	0,06853	+ 0,00006
3	11,4	0,06765	0,06769	+ 0,00004
4	14,4	0,06726	0,06732	+ 0,00006
5	19,9	0,06668	0,06669	+ 0,00001
6	23,7	0,06633	0,06629	— 0,00004

Durch Combination der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4, 5 und 4, 5, 6 wurde folgende Interpolationsformel erhalten :

$$b) \quad c = 0,06925 - 0,0001487 \cdot t + 0,0000010 \cdot t^2.$$

Mit Hülfe derselben ist die nachstehende Tabelle berechnet.

°C.	Coëfficient	Differenz	°C.	Coëfficient	Differenz	°C.	Coëfficient	Differenz
0	0,06925	0,00015	9	0,06799	0,00014	18	0,06690	0,00011
1	0,06910	0,00014	10	0,06786	0,00013	19	0,06679	0,00011
2	0,06896	0,00015	11	0,06774	0,00012	20	0,06668	0,00011
3	0,06881	0,00014	12	0,06761	0,00013	21	0,06657	0,00011
4	0,06867	0,00014	13	0,06749	0,00012	22	0,06646	0,00011
5	0,06853	0,00014	14	0,06737	0,00012	23	0,06636	0,00010
6	0,06839	0,00013	15	0,06725	0,00012	24	0,06626	0,00010
7	0,06826	0,00013	16	0,06713	0,00012	25	0,06616	0,00010
8	0,06813		17	0,06701				

2. Grubengas in Alkohol.

Da Prof. Bunsen in der mehrgenannten Abhandlung gezeigt hat, daß das durch Schmelzen von essigsäurem Kali

mit Kalihydrat erhaltene Grubengas mit dem natürlichen identisch und rein ist, so benutzte ich diese Methode zur Darstellung desselben. Das so erhaltene Gas gab bei der Analyse im Eudiometer folgende Resultate :

	Volumen	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Anfängliches Gasvolumen	75,2	5,0	0,2983	22,32
Nach Zusatz von Luft	352,2	5,0	0,5736	201,04
Nach Zusatz von Sauerstoff	399,3	5,3	0,6183	242,19
Nach der Explosion	352,2	5,2	0,5728	197,97
Nach Absorption der Kohlensäure .	325,0	5,6	0,5538	176,37
	Gefunden		Berechnet	
Angewandtes Gas	22,32		22,11	
Gebildete Kohlensäure	22,25		22,11	
Contraction	44,22		44,22	
Verbrauchter Sauerstoff	44,22		44,22.	

Die Versuche im Absorptiometer ergaben folgende Werthe :

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 2)	Differenz
1	2,0	0,51721	0,51691	— 0,00030
2	6,4	0,50382	0,50483	+ 0,00101
3	11,0	0,49264	0,49278	+ 0,00014
4	15,0	0,48255	0,48280	+ 0,00025
5	19,0	0,47290	0,47327	+ 0,00037
6	23,5	0,46290	0,46309	+ 0,00019

Durch Combination der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4, 5; und 4, 5, 6 erhält man die Interpolationsformel :

$$2) \quad c = 0,522586 - 0,0028655 \cdot t + 0,0000142 \cdot t^2,$$

aus der folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz
0	0,52259		9	0,49795	0,00262	18	0,47561	0,00237
1	0,51973	0,00286	10	0,49535	0,00260	19	0,47327	0,00234
2	0,51691	0,00282	11	0,49278	0,00257	20	0,47096	0,00231
3	0,51412	0,00279	12	0,49024	0,00254	21	0,46867	0,00229
4	0,51135	0,00277	13	0,48773	0,00251	22	0,46642	0,00225
5	0,50861	0,00274	14	0,48525	0,00248	23	0,46419	0,00223
6	0,50590	0,00271	15	0,48280	0,00245	24	0,46199	0,00220
7	0,50322	0,00268	16	0,48037	0,00243	25	0,45982	0,00217
8	0,50057	0,00265	17	0,47798	0,00239			

3. Oelbildendes Gas in Alkohol.

Das Gas wurde aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol dargestellt, welchem nach Wöhler's*) Vorschrift so viel reiner Sand zugesetzt wurde, daß das Gemenge breiartig erschien. Zur Reinigung von polymeren Kohlenwasserstoffen und von Alkohol- und Aetherdämpfen wurde dasselbe vermittelst einer Coaskugel eine Zeit lang mit Schwefelsäure in Berührung gelassen, und dann wiederholt mit einer Kalikugel behandelt, um etwa vorhandene schweflige Säure oder Kohlensäure zu entfernen. Die Analyse eines solchen Gases gab :

	Volumen	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Anfängliches Gasvolumen	36,7	12,0	0,2443	8,635
Nach Zusatz von Luft	311,2	12,0	0,5183	154,52
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	339,8	12,5	0,5462	177,48
Nach der Explosion	318,0	12,0	0,5261	160,26
Nach Absorption der Kohlensäure	290,1	11,2	0,5130	142,96

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	8,64	8,61
Gebildete Kohlensäure	17,30	17,22
Contraction	17,22	17,22
Verbrannter Sauerstoff	25,91	25,83.

Der Versuch mit diesem Gase gab :

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 3)	Differenz
1	0,8	3,5344	3,5484	+ 0,0140
2	5,4	3,3109	3,3033	— 0,0076
3	10,9	3,0431	3,0469	+ 0,0038
4	15,4	2,8645	2,8679	+ 0,0034
5	19,3	2,7302	2,7348	+ 0,0046
6	23,8	2,6048	2,6072	+ 0,0024

Combinirt man die Versuche 1, 2; 3, 4 und 5, 6, so erhält man die Interpolationsformel :

*) Diese Annalen XCI, 127.

$$3) \quad c = 3,594984 - 0,0577162 \cdot t + 0,0006812 \cdot t^2,$$

welche bei der Berechnung der nachfolgenden Tabelle zu Grunde gelegt ist.

°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz
0	3,5950		9	3,1307	0,0461	18	2,7768	0,0339
1	3,5379	0,0571	10	3,0859	0,0448	19	2,7443	0,0325
2	3,4823	0,0556	11	3,0425	0,0434	20	2,7131	0,0312
3	3,4280	0,0543	12	3,0005	0,0420	21	2,6833	0,0308
4	3,3750	0,0530	13	2,9598	0,0407	22	2,6549	0,0284
5	3,3234	0,0516	14	2,9205	0,0393	23	2,6279	0,0270
6	3,2732	0,0502	15	2,8825	0,0380	24	2,6022	0,0257
7	3,2243	0,0489	16	2,8459	0,0366	25	2,5778	0,0244
8	3,1768	0,0475	17	2,8107	0,0352			

4. Sauerstoff in Alkohol.

Es zeigte sich bei diesen mit Sauerstoffgas aus chlor-saurem Kali angestellten Versuchen, daß die fremden Metalle, welche im Quecksilber aufgelöst sind, keineswegs, wie bei dem im Wasser absorbirten Sauerstoff der Fall ist *), oxydirt werden, und dadurch die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigen; oder daß wenigstens diese Oxydation so gering ist, daß sie keine bemerkbare Veränderung des Sauerstoffvolumens bewirkt. Es liefs sich diess aus dem Umstande schliessen, daß bei constant gehaltener Temperatur durch wiederholtes und anhaltendes Schütteln keine weitere Volumverminderung des Sauerstoffs eintrat. Die Versuche gaben folgende Resultate :

Nr.	°C.	Coëfficient	Abweichung vom Mittel
1	1,0	0,28389	— 0,00008
2	4,5	0,28588	+ 0,00191
3	9,8	0,28439	+ 0,00042
4	14,2	0,28122	— 0,00275
5	18,8	0,28373	— 0,00024
6	23,1	0,28469	+ 0,00072

*) Diese Annalen XCIII, 21.

Man sieht, daß der Coëfficient des Sauerstoffs für Alkohol, welcher im Mittel 0,28397 beträgt, für die Temperaturen von 0° bis 25° constant bleibt in der Art, wie dasselbe beim Wasserstoff für Wasser der Fall ist.

5. Kohlenoxydgas in Alkohol.

Das Gas wurde durch Erwärmen von reiner ameisensaurer Magnesia mit reiner Schwefelsäure bereitet, und zeigte sich bei der Behandlung mit einer Aetzkalkkugel frei von Kohlensäure.

Nr.	°C.	Coëfficient	Abweichung vom Mittel
1	2,0	0,20356	— 0,00087
2	7,0	0,20526	+ 0,00083
3	12,9	0,20416	— 0,00027
4	16,2	0,20566	+ 0,00123
5	19,2	0,20341	— 0,00102
6	24,0	0,20452	+ 0,00009

Auch der Coëfficient des Kohlenoxydgases ist daher innerhalb der Temperaturgrenzen von 0° bis 25° derselbe, und beträgt im Mittel 0,20443.

6. Kohlensäure in Alkohol.

Das durch Uebergießen von Kreide mit concentrirter Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Wasser dargestellte Gas ergab folgende Resultate :

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 4)	Differenz
1	3,2	4,0442	4,0416	— 0,0026
2	6,8	3,7374	3,7480	+ 0,0106
3	10,4	3,4875	3,4866	— 0,0009
4	14,2	3,2357	3,2457	+ 0,0100
5	18,0	3,0391	3,0402	+ 0,0011
6	22,6	2,8277	2,8396	+ 0,0119

Drei durch Combination der Mittel von 1, 2; 3, 4 und 5, 6 erhaltene Bedingungsleichungen geben die Interpolationsformel :

$$4) \quad c = 4,32955 - 0,093950 \cdot t + 0,0012400 \cdot t^2,$$

mit der die folgende Tabelle berechnet wurde.

°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz
0	4,3295	0,0927	9	3,5844	0,0729	18	3,0402	0,0506
1	4,2368	0,0902	10	3,5140	0,0704	19	2,9921	0,0481
2	4,1466	0,0877	11	3,4461	0,0679	20	2,9465	0,0456
3	4,0589	0,0853	12	3,3807	0,0654	21	2,9034	0,0431
4	3,9736	0,0828	13	3,3178	0,0629	22	2,8628	0,0406
5	3,8908	0,0803	14	3,2573	0,0605	23	2,8247	0,0381
6	3,8105	0,0778	15	3,1993	0,0580	24	2,7890	0,0357
7	3,7327	0,0754	16	3,1438	0,0555	25	2,7558	0,0332
8	3,6573		17	3,0908	0,0530			

7. Stickstoff in Alkohol.

Trockene ammoniak- und kohlensäurefreie Luft wurde über glühende Kupferspähe geleitet, und das Gas in einem vorgelegten System kleiner Röhrchen aufgefangen, welche, nachdem sie sich mit reinem Gas gefüllt hatten, mit dem Löthrohr zugeschmolzen wurden.

Das Gas gab folgende Werthe :

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 5)	Differenz
1	1,9	0,12561	0,12567	+ 0,00006
2	6,3	0,12384	0,12393	+ 0,00009
3	11,2	0,12241	0,12241	0,00000
4	14,6	0,12148	0,12152	+ 0,00004
5	19,0	0,12053	0,12056	+ 0,00003
6	23,8	0,11973	0,11979	+ 0,00006

Durch Combination von 1, 2; 3, 4 und 5, 6 ergab sich die Interpolationsformel :

$$5) \quad c = 0,126338 - 0,0004180 \cdot t + 0,0000060 \cdot t^2$$

mit Hülfe deren die folgende Tabelle berechnet ist.

°C.	Coëffic.	Differenz	°C.	Coëffic.	Differenz	°C.	Coëffic.	Differenz
0	0,12684		9	0,12306	0,00032	18	0,12076	0,00021
1	0,12593	0,00041	10	0,12276	0,00030	19	0,12056	0,00020
2	0,12553	0,00040	11	0,12247	0,00029	20	0,12038	0,00018
3	0,12514	0,00039	12	0,12219	0,00028	21	0,12021	0,00017
4	0,12476	0,00038	13	0,12192	0,00027	22	0,12005	0,00016
5	0,12440	0,00036	14	0,12166	0,00026	23	0,11990	0,00015
6	0,12405	0,00035	15	0,12142	0,00024	24	0,11976	0,00014
7	0,12371	0,00034	16	0,12119	0,00023	25	0,11964	0,00012
8	0,12338	0,00033	17	0,12097	0,00022			

8. Stickstoffoxydulgas in Alkohol.

Das Gas wurde durch Erhitzen von reinem salpetersaurem Ammoniak bereitet.

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 6)	Differenz
1	2,3	4,0262	4,0207	— 0,0055
2	7,0	3,7069	3,7192	+ 0,0123
3	11,6	3,4219	3,4501	+ 0,0282
4	18,2	3,1105	3,1092	— 0,0013
5	23,0	2,8861	2,8944	+ 0,0083

Die nachstehende Interpolationsformel wurde durch Combination der Versuche 1, 2; 2, 3, 4 und 4, 5 erhalten :

$$6) \quad c = 4,17805 - 0,0698160 \cdot t + 0,0006090 \cdot t^2.$$

Die Interpolation ergab :

°C.	Coëffic.	Differenz	°C.	Coëffic.	Differenz	°C.	Coëffic.	Differenz
0	4,1780	0,0692	9	3,5990	0,0595	18	3,1187	0,0485
1	4,1088	0,0679	10	3,5408	0,0582	19	3,0714	0,0473
2	4,0409	0,0668	11	3,4838	0,0570	20	3,0253	0,0461
3	3,9741	0,0657	12	3,4279	0,0559	21	2,9805	0,0448
4	3,9085	0,0643	13	3,3734	0,0545	22	2,9368	0,0437
5	3,8442	0,0631	14	3,3200	0,0534	23	2,8944	0,0424
6	3,7811	0,0619	15	3,2678	0,0522	24	2,8532	0,0412
7	3,7192	0,0607	16	3,2169	0,0509	25	2,8133	0,0399
8	3,6585		17	3,1672	0,0497			

9. Stickoxydgas in Alkohol.

Da das durch Zusammenbringen von Kupferspähen mit verdünnter Salpetersäure dargestellte Gas fast immer bedeutende Mengen von Stickoxydul enthält, so bediente ich mich zur Darstellung des Stickoxyds einer Methode, welche ich der gütigen Mittheilung des Hrn. Professor Weltzien in Karlsruhe verdanke. Diese besteht darin, daß das wie gewöhnlich aus Kupfer und Salpetersäure entwickelte Gas bis zur Sättigung in möglichst concentrirte kalte Eisenvitriollösung geleitet wird, wodurch man eine Flüssigkeit erhält, welche beim Erhitzen das Stickoxyd wieder abgibt. Obwohl der Eisenvitriol das aufgelöste Gas nach längerer Zeit zu Stickoxydul reducirt, so erhält man doch das Stickoxyd rein, wenn man aus der frisch bereiteten Lösung nur die zuerst beim Erhitzen entweichende Portion auffängt. Außerdem wurde das Gas noch mit etwas Wasser gewaschen und vermittelst Chlorcalcium getrocknet. Einige Blasen desselben in etwas über Quecksilber abgesperrte Eisenvitriollösung gebracht, wurden vollständig absorbirt.

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 7)	Differenz
1	2,0	0,30895	0,30928	+ 0,00033
2	6,0	0,29684	0,29690	+ 0,00006
3	11,8	0,28162	0,28174	+ 0,00012
4	16,0	0,27250	0,27281	+ 0,00031
5	20,0	0,26573	0,26592	+ 0,00019
6	24,2	0,26014	0,26038	+ 0,00024

Nimmt man die Mittel aus 1, 2; 3, 4 und 5, 6, so folgt die Interpolationsformel :

$$7) \quad c = 0,31606 - 0,0034870 \cdot t + 0,0000490 \cdot t^2,$$

und aus derselben die Coëfficienten für die Temperaturen von 0° bis 25° :

°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz
0	0,31606		9	0,28865	0,00265	18	0,26917	0,00177
1	0,31262	0,00344	10	0,28609	0,00256	19	0,26750	0,00167
2	0,30928	0,00334	11	0,28363	0,00246	20	0,26592	0,00158
3	0,30604	0,00324	12	0,28127	0,00236	21	0,26444	0,00148
4	0,30290	0,00314	13	0,27901	0,00226	22	0,26306	0,00138
5	0,29985	0,00305	14	0,27685	0,00216	23	0,26178	0,00128
6	0,29690	0,00295	15	0,27478	0,00207	24	0,26060	0,00118
7	0,29405	0,00285	16	0,27281	0,00197	25	0,25951	0,00109
8	0,29130	0,00275	17	0,27094	0,00187			

Ehe ich die Versuche mit Schwefelwasserstoff und Alkohol, sowie mit schwefliger Säure und Alkohol anführe, mögen hier noch die Coëfficienten des Stickoxyduls für Wasser eine Stelle finden.

10. Stickoxydulgas in Wasser.

Das Gas wurde aus reinem salpetersaurem Ammoniak entwickelt, und die Versuche ganz in derselben Weise ausgeführt, wie in der Abhandlung über das Gesetz der Gasabsorption *) ausführlich angegeben ist.

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 8)	Differenz
1	2,5	1,1942	1,1962	+ 0,0020
2	8,2	0,9700	0,9791	+ 0,0091
3	12,0	0,8432	0,8588	+ 0,0156
4	16,2	0,7477	0,7489	+ 0,0012
5	20,0	0,6744	0,6700	— 0,0044
6	24,0	0,6024	0,6082	+ 0,0058

Combinirt man 1, 2; 3, 4 und 5, 6, so erhält man die Interpolationsformel :

$$8) \quad c = 1,30521 - 0,0453620 \cdot t + 0,00068430 \cdot t^2,$$

mit deren Hülfe folgende Tabelle berechnet ist.

*) Diese Annalen XCIII, 1.

°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz
0	1,3052		9	0,9520	0,0338	18	0,7090	0,0216
1	1,2605	0,0447	10	0,9196	0,0324	19	0,6888	0,0202
2	1,2172	0,0433	11	0,8885	0,0311	20	0,6700	0,0188
3	1,1752	0,0420	12	0,8588	0,0297	21	0,6525	0,0175
4	1,1346	0,0406	13	0,8304	0,0284	22	0,6364	0,0161
5	1,0954	0,0392	14	0,8034	0,0270	23	0,6216	0,0148
6	1,0575	0,0379	15	0,7778	0,0256	24	0,6082	0,0134
7	1,0210	0,0365	16	0,7535	0,0243	25	0,5962	0,0120
8	0,9858	0,0352	17	0,7306	0,0229			

11. Schwefelwasserstoffgas in Alkohol.

Die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten dieses Gases konnte, wegen der Zersetzbarkeit desselben durch metallisches Quecksilber und besonders die in diesem aufgelösten fremden Metalle, nicht mit Hülfe des Absorptimeters geschehen. Ich war daher genöthigt, Alkohol bei verschiedenen Temperaturen mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, und in genau abgemessenen Volumen der gesättigten Flüssigkeiten die absorbirten Mengen Schwefelwasserstoff auf chemischem Wege zu ermitteln.

Die Sättigung des Alkohols mit Schwefelwasserstoff wurde in einem weithalsigen Kolben vorgenommen, welcher durch einen vierfach durchbohrten Kork verschlossen war. In diesem Kork befanden sich ausser dem bis auf den Boden der Flasche führenden Zuleitungsrohr für das Gas und einem in Zehntelgrade getheilten Thermometer, dessen Kugel bis in die Mitte der Flüssigkeit reichte, noch zwei enge Röhren. Die eine dieser letzteren mündete auf dem Boden der Flasche, und war dicht über dem Kork heberförmig umgebogen. Das zweite, nur eben durch den Kork hindurchgehende Rohr, welches zum Entweichen des nicht absorbirten Gases diente, trug am oberen Ende ein kleines Cautchouc-*röhrchen*. Nach vollendeter Sättigung des Alkohols mit Schwefelwasserstoff bedurfte es daher nur eines Zusammendrückens dieses Cautchouc-

röhrchens, um die Flüssigkeit durch den Druck des nachströmenden Gases aus der verengten Mündung des heberförmigen Rohres austreten zu lassen. Auf diese Weise war es möglich, die Flüssigkeit nach deren Sättigung mit Schwefelwasserstoff in den zum Abmessen bestimmten Fläschchen aufzufangen, ohne daß eine Aenderung ihres Gasgehaltes zu befürchten war, wie dieß durch Oeffnen des Kolbens und Ausgießen der Flüssigkeit leicht hätte geschehen können.

Reiner luftleerer Alkohol von 0,792 spec. Gewicht wurde in dieser Absorptionsflasche mit sorgfältig gewaschenem und getrocknetem Schwefelwasserstoffgas*) gesättigt, von dessen Reinheit ich mich dadurch überzeugte, daß das vom Alkohol nicht aufgenommene Gas in etwas Kalilösung geleitet vollkommen absorbiert wurde. Nach vollendeter Sättigung wurde das Maßfläschchen, dessen Inhalt vorher genau ermittelt war, auf oben beschriebene Weise mit der erhaltenen Flüssigkeit gefüllt, der Inhalt in ein Becherglas entleert, welches einen großen Ueberschuß einer Lösung von vollkommen schwefelsäurefreiem Kupferchlorid in destillirtem Wasser enthielt, und das Fläschchen sorgfältig mit Wasser nachgespült. Nachdem die von überschüssigem Kupferchlorid noch stark grün gefärbte Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hatte, wurde dieselbe durch ein kleines Filter decantirt, mit der Vorsicht, daß möglichst wenig vom Niederschlage mit auf das Filter kam. Das Filter, sowie der im Becherglase befindliche Nie-

---

*) Setzt man eine solche alkoholische Lösung von Schwefelwasserstoff in einem lose verschlossenen Glase dem langsamen Luftzutritt aus, so scheidet sich der Schwefel nicht als Pulver, sondern in Krystallen aus, während sich die Flüssigkeit stark gelb färbt und diese Farbe beibehält; und zwar setzen sich aus concentrirten Lösungen bei mittlerer Temperatur zuerst nur monoklinoëdrische Prismen, und erst nachdem die Lösungen verdünnter geworden sind rhombische Pyramiden ab. Aus verdünnten Lösungen bildet sich die rhombische Form sogleich.

derschlag wurden beide im Wasserbade getrocknet. Der trockene Niederschlag wurde mit viel reiner rauchender Salpetersäure übergossen, und so lange an einem mäßig warmen Orte stehen gelassen, bis die Reaction völlig beendigt war. Um die Spuren von Schwefelkupfer auf dem Filter nicht zu verlieren, wurde dasselbe mit rauchender Salpetersäure behandelt.

Diese Flüssigkeit, welche alles durch den Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer gefällte Kupfer als schwefelsaures Kupferoxyd enthielt, wurde mit viel Wasser verdünnt und kochend heiss die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der auf einem Filter gesammelte schwefelsaure Baryt wurde sorgfältig ausgewaschen, nach dem Trocknen eine Viertelstunde lang im Platintiegel scharf geglüht und mit Chlorwasserstoff längere Zeit erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Klären der überstehenden Flüssigkeit wurde der nun von salpetersaurem Baryt freie schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt und sein Gewicht bestimmt.

In derselben Weise wurden bei jeder Temperatur, für welche der Coëfficient bestimmt werden sollte, zwei von einander unabhängige Versuche angestellt, und dadurch folgende Mengen schwefelsaurer Baryt erhalten.

Schwefels. Baryt erhalten beim	1°,0 C.	4°,0	7°,5	10°,6	17°,6	22°,0
1. Versuch	0,7104	0,6220	0,5370	0,4740	0,3410	0,2740
2. Versuch	0,7169	0,6266	0,5512	0,4670	0,3349	0,2700
Mittel aus 1 u. 2	0,7137	0,6243	0,5441	0,4705	0,3380	0,2720

Berechnet man die dem so gefundenen schwefelsauren Baryt äquivalenten Mengen Schwefelwasserstoffgas und verwandelt diese in Cubikcentimeter *) von 0° und 0^m,76 Druck,

*) Bei der Ausführung dieser Rechnung wurde das von Gay-Lussac u. Thénard beobachtete spec. Gew. des Schwefelwasserstoffgases, 1,1912, benutzt.

so erhält man die Volumina Schwefelwasserstoffgas, welche in den abgemessenen Mengen der gesättigten Flüssigkeiten absorbiert enthalten waren.

Nennt man diese Volumina Schwefelwasserstoffgas V, das Volumen der angewandten Flüssigkeitsmengen in Cubikcentimetern h, so erhält man, wenn P den während der Sättigung beobachteten Barometerdruck bedeutet, die Coëfficienten aus der Gleichung :

$$c = \frac{V \cdot 0,76}{h \cdot P}.$$

Die Ausführung dieser Rechnung ergibt folgende Werthe :

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 9)	Differenz
1	1,0	17,367	17,242	— 0,125
2	4,0	15,198	15,373	+ 0,175
3	7,5	13,246	13,343	+ 0,097
4	10,6	11,446	11,680	+ 0,234
5	17,6	8,225	8,393	+ 0,168
6	22,0	6,624	6,659	+ 0,035

Durch Combination von 1, 2, 3; 2, 3, 4, 5; und 4, 5, 6, erhält man die Formel zur Interpolation :

$$9) \quad c_1 = 17,891 - 0,655980 \cdot t + 0,0066100 \cdot t^2,$$

durch deren Anwendung folgende Coëfficienten berechnet sind :

°C.	Coëffice.	Differenz	°C.	Coëffice.	Differenz	°C.	Coëffice.	Differenz
0	17,891	0,649	9	12,523	0,543	18	8,225	0,425
1	17,242	0,636	10	11,992	0,531	19	7,814	0,411
2	16,606	0,623	11	11,475	0,517	20	7,415	0,399
3	15,983	0,610	12	10,971	0,504	21	7,030	0,385
4	15,373	0,597	13	10,480	0,491	22	6,659	0,371
5	14,776	0,583	14	10,003	0,477	23	6,300	0,359
6	14,193	0,570	15	9,539	0,464	24	5,955	0,345
7	13,623	0,557	16	9,088	0,451	25	5,623	0,332
8	13,066		17	8,650	0,438			

12. *Schweflige Säure in Alkohol.*

Wenn man unter dem Absorptionscoefficienten eines Gases die Menge Gas versteht, welche von der Volumeinheit einer Flüssigkeit absorbiert wird, so ist es zur Bestimmung dieses Coefficienten nöthig, das Volum der zur Absorption angewandten Flüssigkeit im gasfreien Zustande zu kennen. Obgleich nun die Gase, deren Absorptionscoefficienten im Vorigen mitgetheilt wurden, zum Theil ziemlich löslich in Alkohol sind, so wird doch keins derselben in so grosser Menge aufgenommen, daß der Alkohol dadurch eine merkliche Volumvergrößerung erführe. Es konnte daher bei der Berechnung der Coefficienten dieser Gase ohne erheblichen Fehler angenommen werden, daß das nach vollendeter Absorption gemessene Flüssigkeitsvolum dem darin enthaltenen Volum Alkohol gleich sei.

Diese Voraussetzung würde bei der schwefligen Säure unrichtig sein, da die im Alkohol absorbirte Menge derselben gross genug ist, um das ursprüngliche Alkoholvolumen wesentlich zu verändern. Man würde daher, wenn man sich des Absorptiometers bedienen wollte, das Alkoholvolum gleich anfangs und später erst das der Absorption unterworfenen Gasvolum in dem Instrumente messen müssen. Diefs ist aber aus dem Grunde nicht möglich, weil die Säure bei der Messung vor der Absorption mit dem absorbirenden Flüssigkeitsvolum in Berührung kommen würde. Eben so wenig erschien es ausführbar, ein ausserhalb des Instrumentes gemessenes Gasvolum ohne Verlust zu dem im Absorptiometer bereits abgemessenen Alkohol hinzuzulassen.

Es blieb daher nichts übrig, als die Menge der vom Alkohol absorbirten schwefligen Säure durch Titrirung mit Jod zu bestimmen. Dazu bieten sich zwei Wege dar. Der erste besteht darin, daß man ein gemessenes Volum Alkohol mit schwefliger Säure sättigt, und das Volum der

letztern, wie eben bemerkt, durch Titration bestimmt. Der andere gründet sich darauf, daß man die schweflige Säure in einer damit gesättigten Alkoholflüssigkeit von unbekanntem Alkoholgehalt auf dieselbe Weise bestimmt, und mit Hülfe der specifischen Gewichte eben dieser gesättigten Flüssigkeiten und des zu den Versuchen angewandten Alkohols das Volumen der Säure berechnet, welches von der Volumeinheit des reinen Alkohols absorbirt wird.

Da man bei der ersten Methode dadurch einen Verlust des gleich anfangs gemessenen Alkoholvolumens zu befürchten hat, daß die gegen das Ende der Absorption unabsorbirt die Flüssigkeit durchströmenden Gasblasen Alkoholdämpfe mit fortführen und den Versuch fehlerhaft machen, so habe ich die zweite Methode befolgt. Die Sättigung des Alkohols mit schwefliger Säure geschah in einer auf dieselbe Weise hergerichteten Absorptionsflasche, wie die Sättigung des Alkohols mit Schwefelwasserstoff. Diese Flasche wurde zur Hälfte mit luftfreiem Alkohol von 0,792 spec. Gewicht angefüllt, und erst dann mit dem Entwicklungsapparat verbunden, wenn aus diesem die atmosphärische Luft völlig ausgetrieben war, und das wie gewöhnlich aus Kupfer und Schwefelsäure bereitete, sorgfältig gewaschene und getrocknete Gas von etwas vorgelegtem Wasser vollständig absorbirt wurde.

War die Absorption vollendet, so wurde zunächst durch einen vorläufigen Versuch mit Hülfe der titrirten Jodlösung der ungefähre Gehalt an schwefliger Säure in der Flüssigkeit, welche das zum Abmessen bestimmte Fläschchen faßte, ermittelt, um nach diesem Versuch die zur richtigen Titrirung nöthige Verdünnung mit Wasser bestimmen zu können. Hierauf wurde das Fläschchen, dessen Inhalt zuvor genau ermittelt war, mit der gesättigten Flüssigkeit bis zum Ueberlaufen gefüllt, und dann mit dem gut eingeriebenen Glasstöpsel

verschlossen, so daß durchaus kein Luftbläschen darin enthalten war.

Nachdem die außen anhängende schweflige Säure mit etwas destillirtem Wasser entfernt war, wurde der Inhalt des Fläschchens in ein schon zum Theil mit ausgekochtem destillirtem Wasser gefülltes Gefäß entleert, und nach dem sorgfältigen Nachspülen der adhären den Lösung die Flüssigkeit mit so viel ausgekochtem destillirtem Wasser verdünnt, daß der Gehalt derselben an schwefliger Säure noch etwas weniger als 0,03 pC. betrug, welche Verdünnung, wie Prof. Bunsen *) gezeigt hat, erforderlich ist, um die größte Schärfe der Reaction zu erhalten.

In dieser so verdünnten Lösung wurde dann nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit Hülfe der titrirten Jodflüssigkeit der Gehalt an schwefliger Säure ermittelt. Hierauf wurde das Fläschchen zum zweiten Male gefüllt und die schweflige Säure in derselben Art, wie mitgetheilt, bestimmt, so daß dadurch für jede Temperatur mindestens zwei Beobachtungen erhalten wurden.

Aus der zur Zerstörung der schwefligen Säure verbrauchten Jodflüssigkeit ergibt sich dann die gesuchte Menge schwefliger Säure in Grammen nach der Gleichung :

$$x = \frac{SO_2}{J} \cdot a \cdot t,$$

worin a den Gehalt eines Burettengrades an Jod und t die Anzahl der verbrauchten Burettengrade bedeutet.

Verwandelt man die so gefundene Menge schwefliger Säure in Cubikcentimeter **) von 0° und 0^m,76 Druck, so

*) Diese Annalen LXXXVI, 265.

**) Bei dieser Rechnung wurde das von Berzelius beobachtete spec. Gew. der schwefligen Säure 2,247 benutzt.

ergibt sich die Menge dieses Gases, welche in der Volumeneinheit bei mittlerem Barometerstand 0^m,76 gesättigter Lösung enthalten ist, nach der Formel :

$$v = \frac{V \cdot 0,76}{h \cdot P},$$

in welcher h das Volum der zur Bestimmung der schwefligen Säure angewandten Flüssigkeit, also den Inhalt des Maßfläschchens in Cubikcentimetern, V das Volum der aus obiger Formel gefundenen gasförmigen schwefligen Säure, und P den während der Sättigung beobachteten Barometerstand bedeutet. Nachstehend sind die als Mittel aus zwei nahe übereinstimmenden Versuchsreihen erhaltenen Werthe zusammengestellt :

Nr.	°C.	Volumina SO ₂ in 1 Vol. gesättigter Lösung :		
		gefunden	nach der Formel 10)	Differenz
1	3,2	188,34	189,57	+ 1,23
2	5,8	170,67	169,92	— 0,75
3	11,0	135,48	136,36	+ 0,88
4	14,0	120,00	120,50	+ 0,50
5	17,0	106,03	107,19	+ 1,16
6	20,0	96,34	96,44	+ 0,10
7	24,4	84,03	85,29	+ 1,26

Nimmt man die Mittel aus 1, 2; 3, 4, 5 und 6, 7, so erhält man die Interpolationsformel :

$$10) \quad v_t = 216,4005 - 8,8380 \cdot t + 0,142000 \cdot t^2,$$

mit Hülfe deren folgende Tabelle berechnet wurde, welche in der ersten Columne die Temperatur, in der zweiten die dieser entsprechenden, in der Volumeinheit gesättigter Lösungen absorbiert enthaltenen Volumina schwefliger Säure enthält.

°C.	Vol. SO ₂	Differenz	°C.	Vol. SO ₂	Differenz	°C.	Vol. SO ₂	Differenz
0	216,40		9	148,36	6,42	18	103,32	3,87
1	207,70	8,70	10	142,22	6,14	19	99,74	3,58
2	199,29	8,41	11	136,36	5,86	20	96,44	3,30
3	191,16	8,13	12	130,79	5,57	21	93,42	3,02
4	183,32	7,84	13	125,50	5,29	22	90,69	2,73
5	175,76	7,56	14	120,50	5,00	23	88,24	2,45
6	168,48	7,28	15	115,78	4,72	24	86,08	2,16
7	161,49	6,99	16	111,34	4,44	25	84,20	1,88
8	154,78	6,61	17	107,19	4,15			

Um die Coëfficienten der schwefligen Säure aus den Resultaten der vorstehenden Versuche abzuleiten, mußten die Volumina gasfreien Alkohols bestimmt werden, welche in den zur Bestimmung der schwefligen Säure verwandten Mengen gesättigter Flüssigkeiten enthalten waren. Die Ermittlung dieser Alkoholvolumina ergibt sich aus der folgenden einfachen Betrachtung.

Da die Volumina der gesättigten Lösungen, welche bei jedem Versuch zur Bestimmung der schwefligen Säure angewandt wurden, so wie die Gewichtsmengen der darin enthaltenen Säure bekannt sind, so findet man das Gewicht des gasfreien Alkohols, welcher in jenen abgemessenen Mengen gesättigter Lösungen enthalten war, wenn man das Volum dieser letztern in Cubikcentimetern mit ihren spec. Gewichten multiplicirt und das entsprechende, in jeder derselben ermittelte Gewicht der schwefligen Säure in Grammen von den Producten abzieht. Durch Division dieser Gewichtsmengen reinen Alkohols durch das spec. Gewicht des zu den Versuchen benutzten Alkohols, 0,792, erhält man dann das gesuchte Volum, welches der bei jedem Versuch in dem Fläschchen abgemessene, mit schwefliger Säure gesättigte Alkohol vor der Aufnahme des Gases besessen haben würde.

Zur Ausführung der angedeuteten Rechnung bedurfte es daher der Bestimmung der spec. Gewichte der gesättigten

Lösungen von schwefliger Säure, welche zu obigen Versuchen bereitet worden waren. Da es aber wünschenswerth erschien, die Ermittlung dieser spec. Gewichte mit frisch bereiteten Lösungen vorzunehmen, um keinem Fehler durch eine geringe Oxydation der absorbirten schwefligen Säure, oder einem Verlust dieses Gases ausgesetzt zu sein, so wurde Alkohol von 0,792 spec. Gewicht bei einigen verschiedenen Temperaturen mit schwefliger Säure gesättigt, und das spec. Gewicht jeder der erhaltenen Flüssigkeiten durch je zwei Versuche auf die gewöhnliche Weise ermittelt.

Die Sättigung des Alkohols geschah in der beschriebenen Absorptionsflasche, indem die atmosphärische Luft eben so sorgfältig wie bei der Bestimmung der Absorptionscoefficienten abgehalten wurde, so daß keine Verunreinigung der erhaltenen Flüssigkeiten mit Schwefelsäure zu befürchten war.

Folgende sind die erhaltenen Werthe :

Nr.	°C.	Spec. Gew. gefunden	Mittel	Spec. Gew. nach der Formel 11)	Differenz
1	4,0	1,0664 1,0580	1,0622	1,0671	+ 0,0049
2	11,6	0,9846 0,9914	0,9880	0,9906	+ 0,0026
3	16,0	0,9490 0,9564	0,9527	0,9597	+ 0,0070
4	20,1	0,9370 0,9434	0,9402	0,9400	— 0,0002
5	23,5	0,9242 0,9322	0,9282	0,9302	+ 0,0020

Durch Combination von 1, 2; 2, 3, 4 und 4, 5 erhält man die Interpolationsformel :

$$\text{II)} \quad s = 1,11937 - 0,0140909 \cdot t + 0,0002570 \cdot t^2.$$

Aus dieser folgen die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten specifischen Gewichte :

°C.	Sp. Gew.	Differenz	°C.	Sp. Gew.	Differenz	°C.	Sp. Gew.	Differenz
0	1,1194	0,0139	9	1,0134	0,0097	18	0,9490	0,0051
1	1,1055	0,0133	10	1,0042	0,0092	19	0,9444	0,0046
2	1,0922	0,0128	11	0,9955	0,0087	20	0,9404	0,0040
3	1,0794	0,0123	12	0,9873	0,0082	21	0,9368	0,0036
4	1,0671	0,0118	13	0,9796	0,0077	22	0,9338	0,0030
5	1,0553	0,0112	14	0,9725	0,0071	23	0,9312	0,0026
6	1,0441	0,0108	15	0,9658	0,0067	24	0,9292	0,0020
7	1,0333	0,0102	16	0,9597	0,0061	25	0,9277	0,0015
8	1,0231		17	0,9541	0,0056			

Nachdem mit Hülfe dieser specifischen Gewichte auf die angegebene Weise die Volumina reinen Alkohols ermittelt waren, welche den bei den mitgetheilten Versuchen abgemessenen Mengen mit schwefliger Säure gesättigter Flüssigkeiten entsprachen, konnten die Absorptionscoëfficienten der schwefligen Säure aus der Gleichung :

$$c = \frac{V \cdot 0,76}{h_1 \cdot P}$$

leicht abgeleitet werden, in welcher V die bei den mitgetheilten Versuchen in den gemessenen Mengen gesättigter Flüssigkeiten gefundene gasförmige schweflige Säure in Cubikcentimetern von 0° und 0°,76, h_1 das in demselben Volum gesättigter Flüssigkeit enthalten gewesene Volum reinen Alkohols und P den während der Sättigung beobachteten Barometerstand bedeutet.

Die nachstehenden Werthe sind mit Hülfe dieser Formel berechnet, und sind also die wahren Coëfficienten der schwefligen Säure für Alkohol, d. h. die Mengen schwefliger Säure, welche von der Volumeinheit reinen Alkohols aufgenommen werden.

Nr.	°C.	Coëfficient gefunden	Coëfficient nach der Formel 12)	Differenz
1	3,2	276,76	277,05	+ 0,29
2	5,8	239,66	240,32	+ 0,66
3	11,0	176,93	179,62	+ 2,69
4	14,0	149,98	152,08	+ 2,10
5	17,0	129,33	130,06	+ 0,73
6	20,0	114,50	113,56	- 0,94
7	24,4	97,43	99,35	+ 1,92

Nimmt man die Mittel aus 1, 2; 3, 4, 5 und 6, 7, so erhält man die Interpolationsformel :

$$12) \quad c_1 = 327,798 - 16,84370 \cdot t + 0,806600 \cdot t^2,$$

und aus dieser die Coëfficienten,:

°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz	°C.	Coëff.	Differenz
0	327,80		9	201,04	11,63	18	123,95	6,11
1	311,26	16,54	10	190,02	11,02	19	118,45	5,50
2	295,34	15,92	11	179,62	10,40	20	113,56	4,89
3	280,03	15,31	12	169,82	9,80	21	109,29	4,27
4	265,33	14,70	13	160,65	9,17	22	105,63	3,66
5	251,24	14,09	14	152,08	8,57	23	102,58	3,05
6	237,77	13,47	15	144,13	7,95	24	100,15	2,43
7	224,92	12,85	16	136,79	7,34	25	98,33	1,82
8	212,67	12,25	17	130,06	6,73			

Die Figuren 1 und 2 auf Tafel II geben eine graphische Darstellung der Absorptionscoëfficienten. In Fig. 2 beträgt für die schweflige Säure die Länge der Ordinaten $\frac{1}{100}$ und für Schwefelwasserstoff $\frac{1}{10}$ der wahren Länge.

Ueberblickt man diese Curven, so zeigt es sich, daß einige Absorptionscoëfficienten mit steigender Temperatur ziemlich rasch abnehmen, andere sich fast ganz gleich bleiben. Das Gesetz der Ab- und Zunahme der Alkoholcoëfficienten steht aber mit den entsprechenden Coëfficienten für Wasser in keinem Verhältniß. Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff bilden genau oder angenähert gerade Linien; bei dem Wasser dagegen bilden diese Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs ziemlich rasch ansteigende Curven.

Der Coëfficient des Kohlenoxydgases für Wasser nimmt von 0° bis 20° um etwa ein Drittel ab; für Alkohol ändert er sich in demselben Temperaturintervall nicht. Das Kohlenoxyd und Sauerstoffgas verhalten sich daher innerhalb der untersuchten Grenzen für Alkohol ähnlich, wie Wasserstoffgas gegen Wasser, während die Löslichkeit dieses letztern Gases in Alkohol mit steigender Temperatur nicht unbedeutend ab-

nimmt. Ebenso zeigen Stickstoff und Sauerstoff, deren Coefficienten für Wasser gleichmäfsig abnehmen, für Alkohol ein verschiedenes Verhalten.

Aber auch die Verschiedenheit der Absorptionscoefficienten der untersuchten Gase für Alkohol unter einander ist im Allgemeinen gröfser, als die, welche die Coefficienten derselben Gase für Wasser zeigen. Dieser letztere Umstand ist nicht ohne Bedeutung für die absorptiometrische Unterscheidung der Gase.

Besonders auffallend erscheint bei der Vergleichung der Absorptionscoefficienten der Gase für Wasser mit denen derselben Gase für Alkohol die bei weitem gröfsere Absorptionsfähigkeit der letzteren Flüssigkeit *). Es war daher interessant, zu untersuchen, ob das von Bunsen bei der Absorption der Gase durch Wasser nachgewiesene Gesetz **) auch bei Alkohol stattfindet, ohne an Schärfe durch die gröfseren Absorptionscoefficienten der Gase für diese Flüssigkeit zu verlieren.

Ich habe zu diesem Zweck einige absorptiometrische Bestimmungen von Gasgemengen ausgeführt. Bevor ich diese Versuche selbst mittheile, lasse ich des besseren Verständnisses wegen die in der oben citirten Abhandlung den Rechnungen zu Grunde liegenden Formeln noch einmal folgen.

Um die Natur und die relativen Volumina zweier mit einander gemengter Gase zu bestimmen, deren Absorptionscoefficienten bekannt sind, verfährt man auf folgende Weise.

Man bringt in das vollkommen trockene Absorptiometer

---

*) Es erklärt sich hieraus die starke Gasentwicklung, welche man beim Vermischen von Alkohol mit Wasser bemerkt, indem die Absorptionsfähigkeit des Gemisches um so kleiner wird, je mehr das Wasser, also die Flüssigkeit mit geringeren Absorptionscoefficienten, darin vorherrscht.

**) Diese Annalen XCIII, 1.

eine hinreichende Menge des ebenfalls getrockneten Gasgemenges, und bestimmt Volumen, Druck und Temperatur desselben. Wenn das auf 0° reducirte Volum des Gases V und sein Druck P ist, so ergibt sich das Volum x + y der beiden Gase aus der Gleichung :

$$1) \quad 1 = \frac{x}{V P} + \frac{y}{V P}.$$

Führt man darauf bei genau derselben Temperatur drei Absorptionen mit drei verschiedenen Volumen luftfreien Alkohols h_1, h_2, h_3 aus, und folgen aus den Beobachtungen nach jeder Absorption die auf 0° reducirten Volumina und Drucke : $V_1, P_1; V_2, P_2; V_3, P_3$, so ergeben sich nach der eben angeführten Gleichung, wenn man die Coëfficienten der beiden Gase bei der Temperatur t mit α und β bezeichnet, die drei Gleichungen :

$$2) \quad 1 = \frac{x}{(V_1 + \alpha h_1) P_1} + \frac{y}{(V_1 + \beta h_1) P_1},$$

$$3) \quad 1 = \frac{x}{(V_2 + \alpha h_2) P_2} + \frac{y}{(V_2 + \beta h_2) P_2},$$

$$4) \quad 1 = \frac{x}{(V_3 + \alpha h_3) P_3} + \frac{y}{(V_3 + \beta h_3) P_3}.$$

Berechnet man aus diesen vier Gleichungen die Unbekannten : α, β, x und y , indem man $P V = a, P_1 V_1 = a_1, P_2 V_2 = a_2, P_3 V_3 = a_3$ und $P_1 h_1 = b_1, P_2 h_2 = b_2, P_3 h_3 = b_3$ setzt, so folgt zunächst :

$$\alpha + \beta = \frac{a_1 b_2 b_3 (a - a_1) (b_2 - b_3) - a_2 b_1 b_3 (a - a_2) (b_1 - b_3) + a_3 b_1 b_2 (a - a_3) (b_1 - b_2)}{b_1 b_2 b_3 [a_1 (b_2 - b_3) - a_2 (b_1 - b_3) + a_3 (b_1 - b_2)]}$$

$$\alpha \beta = \frac{a_2 b_1 (a - a_1) - a_3 b_1 (a - a_2) - b_2 b_3 (a_2 - a_3) A}{b_2 b_3 (b_2 - b_3)}.$$

Durch Bezeichnung der Ausdrücke auf der rechten Seite dieser Gleichungen mit A und B ergeben sich die neuen Gleichungen :

$$I) \quad \alpha + \beta = A,$$

$$II) \quad \alpha - \beta = \pm \sqrt{A^2 - 4 B}.$$

Durch Addition dieser beiden letzteren Gleichungen erhält man den doppelten Werth von α , während die Differenz derselben gleich 2β ist. Man hat dann nur in den Absorptionstabellen die Gase aufzusuchen, denen für die Temperatur t die Coëfficienten α und β entsprechen.

Hat man auf diese Art die Werthe für α und β gefunden, so lassen sich mit deren Hülfe leicht aus den Gleichungen :

$$\text{III) } y = \frac{(a_1 - a + \alpha b_1) (a_2 + \beta b_2)}{b_1 (\alpha - \beta)},$$

$$\text{IV) } x = a - y,$$

die Werthe von x und y finden:

Will man die Zusammensetzung eines Gasgemenges ermitteln, welches aus zwei bekannten Gasen besteht, deren Absorptionscoëfficienten bekannt sind, so ist diese Aufgabe mit Hülfe der auf oben beschriebene Weise erhaltenen Beobachtungselemente noch einfacher lösbar. Es ergeben sich nämlich aus den oben mitgetheilten Gleichungen 1 und 2, wenn man

$$\begin{aligned} V P &= W, \\ (V_1 + \alpha h_1) P_1 &= A, \\ (V_1 + \beta h_1) P_1 &= B \end{aligned}$$

setzt, die beiden neuen Gleichungen :

$$\text{V) } \frac{x}{x + y} = \frac{W - B}{A - B} \cdot \frac{A}{W},$$

$$\text{VI) } \frac{y}{x + y} = \frac{A - W}{A - B} \cdot \frac{B}{W}.$$

Ich lasse nun die Resultate einiger absorptiometrischer Analysen folgen, welche unter Anwendung von Alkohol als Absorptionsflüssigkeit in der eben mitgetheilten Weise ausgeführt wurden.

Die ersten Versuche dieser Art habe ich mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas angestellt, welches durch Erwärmen von Oxalsäure mit reiner

Schwefelsäure bereitet, und zur Entfernung der schwefligen Säure durch ein wenig in Wasser aufgeschlämmten Braunstein geleitet wurde. Das Gas wurde zu dem Versuch durch Chlorcalcium getrocknet und gab bei der eudiometrischen Analyse :

	Vol.	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Anfängliches Gasvolum . . .	180,0	12,2	0 ^m ,6955	119,84
Nach Absorption der Kohlen- säure	95,0	10,8	0 ^m ,6550	59,86
	Gefunden	Berechnet		
Kohlensäure	50,05	50,00		
Kohlenoxydgas	49,95	50,00		
	100,00	100,00.		

Bei der absorptiometrischen Bestimmung dieses Gasgemenges wurden folgende Elemente erhalten :

	Vol. bei 0°	Druck	°C.	Alkohol- volum h
Angewandtes Gas	486,8	0,6860	5,9	0
Nach der ersten Absorption .	338,3	0,6742	6,4	117,0
Nach der zweiten Absorption .	309,9	0,6740	6,4	157,3
Nach der dritten Absorption .	266,8	0,6850	6,4	228,5

Aus diesen Elementen ergibt sich mit Hülfe der Gleichungen I) und II) der Coëfficient α zu 3,9286. Die mitgetheilten Tabellen zeigen, daß dieser Coëfficient sowohl dem Stickoxydulgase als der Kohlensäure angehören kann, da bei der Temperatur 6°,4 der Absorptionscoëfficient des Stickoxyduls für Alkohol zu 3,7563, der des Kohlensäuregases für dieselbe Flüssigkeit zu 3,7871 bestimmt wurde. Es müßte daher in diesem Falle, wenn man nicht aus der Art der Entstehung des Gasgemenges, oder durch eine chemische Reaction die Anwesenheit dieses Gases leicht finden könnte, zur genauen Entscheidung, welches der beiden Gase

vorhanden war, noch ein Absorptionsversuch mit einer andern Flüssigkeit als Alkohol angestellt werden.

Der Coëfficient β des zweiten Gases folgt aus obigen Gleichungen zu 0,1796, welcher Werth, wie die Tabellen zeigen, dem Absorptionscoëfficienten des Kohlenoxydgases für Alkohol, 0,2044, am nächsten kommt, und von den Coëfficienten der übrigen Gase bedeutend verschieden ist.

Mit Hülfe der beiden so aufgefundenen und den Tabellen entnommenen Coëfficienten berechnet sich die Zusammensetzung des Gasgemenges nach Formel III) und IV) zu :

	Eudiometrisch	Absorptiometrisch
Kohlensäure . . .	50,05	49,98
Kohlenoxydgas . .	49,95	50,02
	100,00	100,00.

Berechnet man, nachdem aus den sämtlichen Versuchen α und β gefunden ist, aus jedem einzelnen Versuche mit Hülfe der Formeln V) und VI) die Werthe von x und y, so erhält man :

	Absorptiometrisch				Eudiometrisch
	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Mittel	
Kohlensäure	50,07	49,74	49,25	49,69	50,05
Kohlenoxydgas	49,93	50,26	50,75	50,31	49,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zu einer zweiten absorptiometrischen Bestimmung dieser Art wurde ein Gemenge von reinem Wasserstoff und reiner Kohlensäure benutzt. Die Zusammensetzung dieses Gemenges ergibt sich aus den nachstehenden eudiometrischen Versuchen :

	Vol.	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Wasserstoffgas	156,2	4,0	0,5792	89,17
Nach Zulassung von Kohlensäure	422,9	4,0	0,6951	282,19
Wasserstoffgas			31,60	
Kohlensäure			68,40	
			100,00.	

Drei mit diesem Gemenge und drei verschiedenen Alkoholmengen ausgeführte Absorptionen gaben folgende Rechnungselemente :

	Vol. bei 0°	Druck	°C.	Alkohol- volum h
Angewandtes Gas	416,82	0,6770	4,0	0
Nach der ersten Absorption .	350,57	0,6615	3,8	80,6
Nach der zweiten Absorption .	296,67	0,6511	3,8	61,8
Nach der dritten Absorption .	265,60	0,6488	3,8	83,8

Mit Hülfe der Gleichungen I) und II) erhält man hieraus den Werth für α zu 3,9024; während die Absorptionstabellen den Coëfficienten der Kohlensäure für Alkohol bei 3°,8 C. zu 3,9906 angeben. Aus denselben Gleichungen folgt für β der Werth 0,06321. Die Tabellen zeigen, daß dem Wasserstoff für die Temperatur 3°,8 der Coëfficient 0,06870 zukommt, und daß keins der übrigen untersuchten Gase einen Absorptionscoëfficienten für Alkohol besitzt, der dem so gefundenen nahe käme.

Berechnet man mit Hülfe der den Tabellen entnommenen Werthe für α und β aus den Gleichungen III) und IV) die Volumina der beiden Gase, so erhält man folgende Zusammensetzung :

	Eudiometrisch	Absorptiometrisch
Kohlensäure . . .	68,40	68,52
Wasserstoffgas . .	31,60	31,48
	100,00	100,00.

Eine dritte Versuchsreihe wurde mit einem Gemenge von Grubengas und Kohlenoxydgas angestellt. Das Grubengas war ein Theil desselben Gases, welches ich zur Bestimmung der Absorptionscoefficienten verwandt hatte und dessen Bereitung und Analyse oben gegeben sind. Das Gas war in gut verkorkten Gläschen über Quecksilber nur kurze Zeit aufbewahrt worden, und also keine Verunreinigung desselben mit atmosphärischer Luft durch Diffusion zu befürchten. Das Kohlenoxydgas wurde aus reiner ameisensaurer Magnesia und reiner Schwefelsäure bereitet, und erwies sich bei Behandlung mit einer Aetzkalikugel frei von Kohlensäure.

Für dieses Gasgemenge ergab sich auf eudiometrischem Wege die nachstehende Zusammensetzung :

	Volumen	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Kohlenoxydgas	185,0	5,4	0,5874	106,56
Nach Zulassung v. Grubengas	333,5	5,7	0,6462	211,11
Kohlenoxydgas 50,48				
Grubengas 49,52				
100,00.				

Die in derselben Weise, wie früher mitgetheilt, im Absorptiometer ausgeführten Versuche gaben folgende Elemente :

	Vol. bei 0°	Druck	°C.	Alkohol- volum h
Angewandtes Gas	326,69	0,6462	5,7	0
Nach der ersten Absorption .	203,44	0,6533	5,4	50,7
Nach der zweiten Absorption .	197,80	0,6580	5,4	74,7
Nach der dritten Absorption .	193,42	0,6624	5,4	94,4

Hieraus erhält man mit Hülfe der Gleichungen I) und II) den Coefficienten α für die Beobachtungstemperatur 5°,4 0,50837. Die Tabellen geben für den Coefficienten des Grubengases bei der fraglichen Temperatur den fast identischen Werth 0,50753. Unter den übrigen Gasen befindet sich keines

weiter, welches einen dieser Zahl genäherten Coëfficienten besäße. Ebenso erhält man für β den Werth 0,2139. Der Coëfficient des Kohlenoxydgases für Alkohol ist innerhalb der Temperaturen von 0° bis 25° 0,20443; während die übrigen untersuchten Gase sämmtlich bei der Temperatur 5°,4 einen von der Zahl 0,2139 bedeutend verschiedenen Coëfficienten haben.

Mit Hülfe dieser beiden für α und β gefundenen Werthe folgt die Zusammensetzung des Gasgemenges nach Gleichung III) und IV) :

	Eudiometrisch	Absorptiometrisch
Kohlenoxyd . . .	50,48	50,59
Kohlenwasserstoff .	49,52	49,40
	100,00	100,00.

Wendet man zur Berechnung der Zusammensetzung die Gleichungen V) und VI) an, so ergeben sich folgende Werthe :

	Eudiometrisch	Absorptiometrisch			
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Mittel
Kohlenoxyd	50,48	50,60	50,59	50,56	50,58
Grubengas	49,52	49,40	49,41	49,44	49,42
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Handelt es sich darum, absorptiometrische Analysen von Gasen, deren Löslichkeit außerordentlich groß ist, anzustellen, so giebt, wie ich schon erwähnt habe, die Ablesung im Absorptiometer nur das Volum der mit Gas gesättigten und dadurch ausgedehnten Flüssigkeit, aus welchem erst das Flüssigkeitsvolum im gasfreien Zustande, welches in der oben gegebenen Formel vorkommt, abgeleitet werden muß.

Man kann sich, um dieses Volum zu finden, einer Näherungsmethode bedienen, die eine für alle Fälle ausreichende

Genauigkeit gewährt. Man nimmt nämlich das durch die Gasaufnahme vergrößerte Flüssigkeitsvolum als richtig an, und berechnet mit Hülfe desselben aus den mitgetheilten Formeln die Mengen der absorbirten Gase. Die so gefundenen Werthe sind zwar mit einem Fehler behaftet, weichen aber nicht so weit von der Wahrheit ab, daß sie nicht noch als Argumente für die an sich sehr kleinen, durch die Gasabsorption bewirkten Volumvergrößerungen der Flüssigkeiten ohne erhebliche Ungenauigkeit benutzt werden könnten.

Man berechnet daher wie früher zunächst die Mengen der Bestandtheile in dem ursprünglich vorhandenen Gasgemenge, dann die Mengen der unabsorbirt gebliebenen Gase, und zieht diese von den ersteren ab, wodurch man die absorbirten Mengen der Gase erhält. Hat man nun ein für allemal die Volumina reinen Alkohols, welche dem jedesmaligen Gasgehalt in der Volumeinheit des mit Gas geschwängerten Alkohols entsprechen, bestimmt und in einer Tabelle zusammengestellt, so kennt man auch, wenn der Gasgehalt der Flüssigkeit im Absorptiometer bekannt ist, das dieser Gasmenge entsprechende, im Absorptiometer enthaltene Volum reinen Alkohols; denn dividirt man das berechnete, im Absorptiometer absorbirte Gasvolum durch das in demselben Instrument abgelesene Flüssigkeitsvolum, so erhält man das in der Volumeinheit der Absorptiometerflüssigkeit enthaltene Gasvolum. Diese dient als Argument für das gesuchte Volum des reinen Alkohols in der Volumeinheit der Absorptiometerflüssigkeit, welches demnach nur noch mit dem abgelesenen Volum dieser Flüssigkeit multiplicirt zu werden braucht, um das bei dem Versuch benutzte Volum reinen Alkohols zu geben.

Unter den Gasen, deren Absorptionscoefficienten in dieser Abhandlung mitgetheilt sind, ist es nur die schweflige Säure, welche bei der Absorption durch Alkohol das Volum des

letztern so bedeutend vermehrt, daß bei absorptiometrischen Bestimmungen unter Umständen die eben erwähnte Correction nöthig werden kann. Ich gebe daher im Nachstehenden für dieses Gas die zu den Correctionen nöthige Tabelle.

Vol. SO ₂ in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Alko- holvol. in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Vol. SO ₂ in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Alko- holvol. in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Vol. SO ₂ in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Alko- holvol. in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Vol. SO ₂ in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Alko- holvol. in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Vol. SO ₂ in 1 Vol. Flüs- sigkeit	Alko- holvol. in 1 Vol. Flüs- sigkeit
100	0,8239	82	0,8563	64	0,8896	46	0,9231	28	0,9600
99	0,8257	81	0,8581	63	0,8915	45	0,9250	27	0,9621
98	0,8275	80	0,8599	62	0,8934	44	0,9269	26	0,9642
97	0,8293	79	0,8617	61	0,8953	43	0,9288	25	0,9665
96	0,8311	78	0,8635	60	0,8967	42	0,9307	24	0,9684
95	0,8329	77	0,8653	59	0,8986	41	0,9326	23	0,9703
94	0,8347	76	0,8671	58	0,9005	40	0,9345	22	0,9722
93	0,8365	75	0,8689	57	0,9023	39	0,9369	21	0,9741
92	0,8383	74	0,8707	56	0,9041	38	0,9390	20	0,9760
91	0,8401	73	0,8725	55	0,9060	37	0,9411	19	0,9779
90	0,8419	72	0,8744	54	0,9079	36	0,9432	18	0,9798
89	0,8437	71	0,8763	53	0,9098	35	0,9453	17	0,9817
88	0,8455	70	0,8782	52	0,9117	34	0,9474	16	0,9834
87	0,8473	69	0,8801	51	0,9136	33	0,9495	15	0,9851
86	0,8491	68	0,8820	50	0,9155	32	0,9516	14	0,9868
85	0,8509	67	0,8839	49	0,9174	31	0,9537	13	0,9885
84	0,8527	66	0,8858	48	0,9193	30	0,9558	12	0,9902
83	0,8545	65	0,8877	47	0,9212	29	0,9579	11	0,9919

Bei der im Folgenden mitgetheilten Bestimmung eines Gemenges von schwefliger Säure und Wasserstoff ist die Reduction des beobachteten, also mit Gas geschwängerten Alkoholvolums auf das gasfreie Volum nach dieser Tabelle ausgeführt.

Die reinen und trockenen Gase wurden nach einander in das scharf ausgetrocknete Absorptiometer eingelassen und ihre Volumina beobachtet, woraus sich zunächst die nachstehende eudiometrische Zusammensetzung des Gasgemenges ergab :

	Volum	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Wasserstoffgas	98,0	5,8	0,3619	34,73
Nach Zulassung von schwefliger Säure	680,1	5,0	0,6916	461,90
Wasserstoffgas	7,52			
Schweflige Säure	92,48			
	100,00.			

Aus den im Absorptiometer angestellten drei Absorptionsversuchen wurden folgende Elemente erhalten :

	Vol. bei 0°	Druck	°C.	Alko- holv. h
Angewandtes Gas	667,87	0,6916	5,0	0
Nach der ersten Absorption . .	91,19	0,4982	6,0	14,4
Nach der zweiten Absorption . .	74,07	0,5004	6,0	37,1
Nach der dritten Absorption . .	71,24	0,5059	6,0	46,1

Hieraus ergeben sich nach Gleichung I) und II) für α und β die Werthe : 225,82 und 0,0390, mit deren Hülfe man aus obigen Elementen nach Gleichung III) und IV) die Gas-
mengen $x = 427,933$ und $y = 33,967$ erhält.

Mit Hülfe dieser Werthe, welche nur wenig von den wahren abweichen, und den oben berechneten fehlerhaften Werthen für α und β ergeben sich die Mengen u der nach jeder Absorption rückständigen schwefligen Säure aus folgender, der Abhandlung über das Gesetz der Gasabsorption *) entnommenen Gleichung :

$$u = \frac{x}{x + y} = \frac{A B_1}{A B_1 + A_1 B},$$

in welcher $A = v V P$, $A_1 = v_1 V P$, $B = 1 + \frac{\alpha h}{V_1}$
und $B_1 = 1 + \frac{\beta h}{V_1}$, wenn V das bei dem Drucke P ge-

*) Diese Annalen XCIII, 1.

gemessene Gesamtvolum des Gasgemenges, v und v_1 , die in der Volumeinheit dieses Gasgemenges enthaltenen Volumina der schwefligen Säure und des Wasserstoffgases, V_1 das Volum des nach der Absorption rückständigen Gasgemenges und h das im Absorptiometer gemessene Flüssigkeitsvolum bedeuten.

Man findet, daß nach der ersten Absorption 11,675, nach der zweiten 3,780 und nach der dritten 2,930 schweflige Säure rückständig waren. Zieht man diese Werthe von der Gesamtmenge x der schwefligen Säure ab, so ergeben sich die Mengen der bei jedem Versuche absorbirten schwefligen Säure zu 416,258, 424,150 und 425,003. Durch Division derselben durch die entsprechenden beobachteten Flüssigkeitsvolumina erhält man die Mengen schwefliger Säure, welche in einem Volum dieser Flüssigkeiten absorbirt enthalten waren, 28,91, 11,43 und 9,2. Daraus aber ergeben sich die wahren Mengen h_1 , h_2 , h_3 des zur Absorption angewandten Alkohols nach der mitgetheilten Tabelle zu 13,8, 36,8 und 45,9.

Wendet man diese corrigirten Werthe zur Berechnung von α und β aus den Gleichungen I) und II) an, so erhält man nun $\alpha = 242,82$ und $\beta = 0,0585$; während die Absorptionstabellen die Coëfficienten für die Temperatur $6^{\circ},0$ zu 237,77 und 0,0684 angeben.

Mit Hülfe der letzteren, den Tabellen entnommenen Coëfficienten erhält man nach Gleichung III) und IV) die Zusammensetzung des Gasgemenges :

	Endiometrisch	Absorptiometrisch
Schweflige Säure . .	92,48	92,50
Wasserstoff	7,52	7,50
	100,00	100,00.

Fasst man das Resultat aller dieser Versuche zusammen, so wird man es als ausgemacht betrachten dürfen, „dafs das Absorptionsgesetz, ganz gegen die bisherige Annahme, sogar noch bei Gasen gültig erscheint, die wie die schweflige Säure um mehr als das fünfzigfache ihres Volumens in einer Flüssigkeit bei der Absorption condensirt sind“.

Ich führe zum Schlusse dieser Abhandlung noch einige Versuche an, die in der Absicht angestellt sind, die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes auch für drei Gase nachzuweisen. Da es sich bei diesen Versuchen um drei Unbekannte handelt, die nur mit Hülfe einer grossen Zahl von Beobachtungen gefunden werden können, und die Genauigkeitsgrenze solcher Versuche immer eine beschränkte bleiben mufs, so habe ich von vorn herein darauf verzichtet, den Weg der absorptiometrischen Analyse, wie bei zwei Gasen, einzuschlagen.

Die obige Aufgabe läfst sich jedoch auch auf die Weise lösen, dafs man ein Gasgemenge von bekannter Zusammensetzung und bekannten Absorptionscoëfficienten der Absorption im Absorptiometer unterwirft, um aus dem dabei beobachteten Volum des rückständigen Gasgemenges V_1 , dem zur Absorption angewandten Flüssigkeitsvolum h , den bekannten Mengen x , y und z der einzelnen, vor der Absorption im Gemisch enthaltenen Gase, und den Absorptionscoëfficienten α , β und γ dieser Gase den Druck abzuleiten, unter dem die Absorption des Gemenges stattgefunden hatte, was mit Hülfe der nachstehenden Gleichung leicht geschehen kann.

$$P_1 = \frac{x}{V_1 + \alpha h} + \frac{y}{V_1 + \beta h} + \frac{z}{V_1 + \gamma h}.$$

Stimmt dieser berechnete mit dem beobachteten Drucke nahe überein, so wird man auch bei drei Gasen einen Beweis für die Schärfe des Absorptionsgesetzes daraus hernehmen können.

Ich wählte ein Gemenge von Kohlenoxydgas, Grubengas

und Wasserstoffgas zu diesen Bestimmungen. Das Grubengas wurde aus einem mit demselben gefüllten Fläschchen genommen, welches von der Bestimmung der Coëfficienten dieses Gases übrig geblieben und vor Diffusion völlig geschützt aufbewahrt war; das Wasserstoffgas wurde aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, und das Kohlenoxydgas durch Erwärmen von ameisensaurer Magnesia mit Schwefelsäure bereitet.

Die Beobachtungen beim Einlassen der einzelnen Gase in das Absorptiometer ergaben die nachstehende Zusammensetzung des Gemenges :

	Volumen	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 1 M.
Wasserstoffgas	132,9	5,8	0,5700	74,18
Nach Zulassung von Grubengas	306,4	5,8	0,6074	182,24
Nach Zulassung von Kohlenoxyd	415,2	6,0	0,7022	285,29
Wasserstoffgas	26,00			
Grubengas	37,88			
Kohlenoxydgas	36,12			
	100,00.			

Durch drei mit diesem Gemenge ausgeführte Absorptionsversuche wurden folgende Rechnungselemente erhalten :

	Volum bei 0°	Druck	°C.	Alkoholv. h
Angewandtes Gas	406,27	0,7022	6,3	0
Nach der ersten Absorption . .	366,64	0,7071	6,2	126,2
Nach der zweiten Absorption .	360,87	0,7091	6,2	145,3
Nach der dritten Absorption . .	354,22	0,7130	6,2	171,8

Berechnet man hieraus nach der oben gegebenen Gleichung die Pressungen, unter denen diese drei Absorptionen erfolgten, so erhält man folgende Werthe :

	Berechneter Druck	Beobachteter Druck
Während der ersten Absorption	0,7057	0,7071
Während der zweiten Absorption	0,7119	0,7091
Während der dritten Absorption	0,7124	0,7180

Man sieht, dafs auch hier die Uebereinstimmung als genügend betrachtet werden kann.

Indem ich diese Abhandlung schliesse, kann ich nicht umhin, Prof. Bunsen für den gütigen Rath, mit welchem mich derselbe bei der Ausführung der mitgetheilten Untersuchungen unterstützte, meinen wärmsten Dank abzustatten.

Heidelberg den 25. Februar 1855.

Ueber eine eigenthümliche Modification des Faserstoffs;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

Vor einiger Zeit wurde mir eine durch Thoracocentese aus der Brusthöhle eines Tuberculösen entleerte Flüssigkeit von der hiesigen medicinischen Klinik zur chemischen Untersuchung übergeben, deren Verhalten in der That ein so eigenthümliches war, dafs ich Hrn. stud. med. Georg Martius veranlafste, dasselbe einer näheren Prüfung zu unterwerfen, eine Aufgabe, der er sich in meinem Laboratorium und unter meiner Leitung unterzog.

Als bald nach der Entleerung verwandelte sich die blutig gefärbte Flüssigkeit in eine weiche sulzige zitternde Masse; als sie aber mehrere Stunden darauf mir zur Untersuchung übergeben wurde, besafs sie diese Beschaffenheit nicht mehr,