

Neue Modification der Dalton-Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.*)

Von

Arsenius Lebedinzeff.

(Hierzu Tafel I.)

Auf Anregung von Herrn Professor A. Werigo beschäftigte ich mich mit der weiteren Verbesserung der Dalton-Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft. Dabei verfuhr ich folgendermaassen:

Erstens wird die zur Absorption der Kohlensäure dienende Barytlösung in Glaskapseln eingeschlossen und im Gegensatz zum üblichen Verfahren in die benutzte Flasche gebracht, ehe dieselbe mit der zu analysirenden Luft gefüllt wird.

Zweitens ist die Berührung der Barytlösung mit Kautschuk während der Absorption der Kohlensäure vermieden.

Endlich werden alle Titrioperationen in vorher mit kohlenstofffreier Luft gefüllten Gefässen ausgeführt.**)

Eine weitere ausführliche, von einigen Abbildungen unterstützte Beschreibung der Methode wird genügen, um zu zeigen, in welcher Weise ich das Ziel erreichte.

1. Das Gefäss zur Aufnahme von Luft (Fig. 6).

Zu diesem Zwecke benutzte ich eine gewöhnliche Flasche (B) von 7 bis 12 l Inhalt. Dieselbe mit den daran angebrachten Einrichtungen

*) Diese Arbeit wurde in der Neurussischen Naturforscher-Gesellschaft in Odessa vorgetragen. (Sitzungsberichte Bd. XV, II. Heft, S. 1.)

***) Herr Dr. Bitter hat in letzter Zeit (Zeitschr. für Hygiene No. 13, 1. Heft 1890) den von mir zum Titriren unter Abschluss der Kohlensäure der äusseren Luft angewandten Vorrichtungen sehr ähnliche beschrieben.

ist in Fig. 6 dargestellt. Sie ist etwa 33 *cm* hoch und 20 *cm* weit; im Durchschnitt hat der Hals eine Weite von etwa 6 *cm* und ist etwas konisch geschliffen. In den Hals der Flasche setzt man einen gut eingeschliffenen und inwendig hohlen Stöpsel aus Glas, welcher zwei mit Hähnen versehene eingeschmolzene Glasröhren trägt.*) Die rechtwinklig gebogene Röhre (d) reicht bis zum Boden des Gefässes. Die zweite Röhre (c) ist am Stöpsel der Flasche angebracht und geht senkrecht in die Höhe.**)

2. Apparate zum Aufbewahren und zur Feststellung des Titers der Barytlösung (Fig. 1a und 2).

Die zum Titriren bestimmte Barytlösung wurde in einer grossen (circa 4 l fassenden) Woulfe'schen Flasche (A) aufbewahrt. Die gegen Eintritt der Kohlensäure der äusseren Luft durch die Natronkalkröhre geschützte Flasche (A) wurde vermittelt Gummischläuchen mit der Bürette (h) verbunden. Diese letztere trug einen Glashahn und wurde zu einer sehr dünnen Spitze ausgezogen. (Ueber die Grösse des Durchschnittes siehe unten.) Das Ende dieser Bürette wurde in eine der drei Bohrungen eines Gummistöpsels eingesetzt, welcher dazu diente, die dickwandige zum Titriren bestimmte Flasche (E, Fig. 2) zu verschliessen.***)

In die zweite Bohrung des Gummistöpsels setzte man eine Natronkalkröhre (f), welche im Stöpsel selbst endete. Durch die dritte Bohrung ging ein Rohr, um aus dem Gasometer kohlenstofffreie Luft zuzuleiten, mit welcher die Flasche (E) vor jeder Analyse gefüllt wurde.

Nachdem die Bürette (h) bis zum Nullpunkt der Scala mit Barytwasser gefüllt ist, setzt man den Stöpsel auf die Flasche (E), in welche erst eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter einer titrirten Oxalsäurelösung und einige (aber immer die gleiche Zahl) Tropfen einer Phenoltaleinlösung (1 : 1000) gegossen sind.

Nachdem man während $\frac{1}{4}$ Stunde kohlenstofffreie Luft aus dem Gasometer durch die Röhre (e) geleitet hat, geht man zur Bestimmung des Barytwassers über. Man wiederholt den Versuch 2—3 mal.

*) Der Stöpsel und die Hähne sind von Glasbläser E. Kern, welcher eine eigene Werkstätte — Griech. Str. No. 28, Odessa — besitzt, construiert.

) Der Stöpsel und die Hähne sind nach Blochmann (Ann. d. Chemie **237, 72) mit Vaseline eingeschmiert, welches während 3 Tagen mit Barytwasser behandelt wurde.

***) Die Flasche ist 10 *cm* hoch, 6 *cm* breit und besitzt einen Hals von 5 *cm* Durchmesser.

3. Die Glaskapseln zur Aufbewahrung des Barytwassers und deren Füllung (Fig. 3, 7 und 1 b).

Fig. 3 stellt eine solche Kapsel in ihrer ursprünglichen Gestalt vor der Füllung mit Barytwasser dar. Der breitere Theil (a) hat sehr dünne Wände. Er entspricht dem Durchmesser des Halses derjenigen Flasche zur Aufnahme von Luft, mit der man operirt und muss etwas kleiner sein. Der Theil (x y) stellt eine einfache Glasröhre von ungefähr gleichem Durchmesser wie diejenige des unteren Theils dar, welcher sich unterhalb des Hahnes an der Bürette (h, Fig. 1 b) befindet. Die Entfernung (x y) muss etwas kleiner sein als die Länge der Spitze der Bürette, und der Durchmesser dieses Theiles ist so gewählt, dass die Spitze der Bürette (h) leicht durch die Röhre (x y) passiren kann. Die Röhren (z f) und (m n) haben möglichst nahe am breiten Theile (a) eine Einschnürung da, wo die Röhren nachher zugeschmolzen werden sollen. Die Kapsel, wie sie in Fig. 3 skizzirt ist, wird mit der Bürette (Fig. 1 b), welche Barytwasser enthält, verbunden.

Die Abbildung Fig. 1 b stellt eine mit der Bürette mittelst eines Gummischlauches verbundene Kapsel dar; an der Röhre (f) ist ein U-förmiges Röhrechen (s) mit Natronkalk angebracht und das andere Röhrechen (m n) steht in Verbindung mit dem Apparate zur Einleitung von kohlensäurefreier Luft. Die Bürette ist bis zum Nullpunkt der Scala mit Barytwasser gefüllt. Nun leitet man 10 Minuten lang kohlensäurefreie Luft in der Richtung der Pfeilchen (Fig. 1 b) durch die Kapsel; dann hört man mit dem Einleiten auf und schmilzt mit einem kleinen Löthrohr das Röhrechen unten an der Stelle (v) zu. Nach dem Erkalten lässt man aus der Bürette die gewünschte Quantität Barytwasser ausfließen, nachdem man kurz vorher den Barythydratgehalt der Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise bestimmt hat; dann zieht man vorsichtig, ohne den Gummischlauch aus einander zu machen, die Spitze der Bürette möglichst weit heraus und schmilzt die Kapsel oben an der Stelle zwischen (x) und (z) zu. In diesem Zustande ist die Kapsel in Fig. 7 dargestellt.

Was das Volumen der Kapsel anbelangt, so muss es 70 cc betragen, wenn die Kapsel mit 50 cc Barytwasser gefüllt werden soll.

Auf die Spitzen der zugeschmolzenen Kapsel setzt man zwei Platinringe, welche mit einander durch zwei Platindrähte der Länge nach verbunden sind. Einer der beiden Ringe trägt ein Oehr zum Einführen

der Kapsel in die Flasche (B, Fig. 6) vermittelt eines Kupferdrahtes. (Weiteres darüber siehe unten.)

Das Volumen der Kapsel wird durch die Quantität des verdrängten, in einem graduirten Glaszylinder mit horizontaler Oberfläche gemessenen Wassers bestimmt.

Nachdem man den Baryhydratgehalt festgestellt hat, kann man eine beliebige Menge von Kapseln mit Barytlösung füllen. Die Kapseln können, durch Baumwolle geschützt, sehr bequem in eine Kiste gestellt und ohne Sorge transportirt werden.*)

4. Methode zur Aufnahme von Luft (Fig. 6).

Man spült mit Wasser und trocknet im Laboratorium die oben beschriebene Flasche (B, Fig. 6) und die Glasstöpsel mit Röhren. Man führt die Kapsel mit Barytwasser in die Flasche ein und legt sie auf den Boden der Flasche, dann setzt man den Stöpsel auf und bestreicht denselben von aussen mit einer Mischung von Paraffin und Wachs (1 : 1).

Nachdem die Hähne geöffnet, die Röhre (c) mit dem Aspirator und die lange, bis zum Boden reichende Röhre (d) mit einer beliebigen langen und mit einem Trichter versehenen Glasröhre verbunden sind, leitet man einen Luftstrom durch die Flasche. Der Trichter wird beliebig hoch und weit gestellt.

Während der Wintermonate arbeitete ich im Laboratorium und füllte die Flasche in den Laboratoriumsräumen, indem ich die Luft durch eine Röhre, welche durch eine Oeffnung im Fenster angebracht war, leitete, wobei der Einfluss der Laboratoriumsluft vollständig ausgeschlossen war. Im Sommer arbeitete ich im Freien und leitete dabei die Leitungsröhre möglichst weit, um den schädlichen Einfluss der Athmung des Experimentators zu vermeiden.

Nachdem so etwa 200 Liter Luft durchgeleitet sind, zieht man die Kautschukschläuche an den Röhren (c) und (d) ab und lässt einige Minuten die Hähne offen, um den Druck auszugleichen; man merkt sich Temperatur und Druck, verschliesst die Hähne und bedeckt sie von aussen mit einer Schicht einer Mischung von Paraffin und Wachs.

*) Ich habe nach dieser Methode im Ganzen etwa 100 Bestimmungen, zuweilen unter sehr ungünstigen Bedingungen, gemacht ohne jemals ein Zerquetschen beim Füllen der Kapseln zu bemerken.

Durch Schütteln der Flasche wird die Kapsel zerbrochen, der Inhalt derselben fliesst aus und jetzt fängt die Absorption der Kohlensäure an. Nachdem ich die Flasche während $\frac{1}{2}$ Stunde sorgfältig geschüttelt hatte, liess ich sie gewöhnlich 1 Tag lang stehen und titrirte das unverändert gebliebene Barytwasser nach der unten beschriebenen Methode zurück.

5. Umgiessen des Inhalts der Flasche nach der Absorption der Kohlensäure (Fig. 4).

Nach der Absorption der Kohlensäure giesst man den Inhalt der Flasche in ein Gefäss, lässt den Niederschlag sich darin etwas absetzen und nimmt eine bestimmte Quantität der Flüssigkeit zur Analyse.

Nachfolgende Beschreibung und einige Abbildungen werden zeigen, wie hierbei verfahren wurde, um den Inhalt der Gefässe vor der Einwirkung der Kohlensäure der umgebenden Luft zu schützen, wobei übrigens die Räume in solchen Fällen extra gelüftet wurden. Fig. 4 zeigt den Apparat während des Umgiessens und der Absetzung des Niederschlages. Man verbindet die Röhre (d) der umgedrehten Flasche mit Hülfe eines kurzen Gummischlauches mit dem U-förmigen Natronkalkröhrchen und verbindet die Röhren (c) und (q) durch einen Gummischlauch dicht mit einander. Die Hähne sind vorläufig geschlossen. Das Rohr (q) geht durch einen Gummistöpsel, welcher ein dickwandiges Gefäss (D) verschliesst, das etwas kleiner ist wie das zum Titriren des Barytwassers benutzte Gefäss. Durch eine zweite Bohrung des genannten Stöpsels geht eine Glasröhre, welche mit einer durchgehenden 25 cc-Pipette (e) durch einen Gummischlauch verbunden ist. Diese Pipette trägt an dem rechtwinkelig gebogenen Ende ein Natronkalkrohr (b) und zwischen den beiden ist ein Quetschhahn angebracht. Es muss dafür gesorgt werden, dass die Flasche (D), die Pipette und das Röhrchen (q) vollständig trocken sind. Nun füllt man das Gefäss (D) durch die Röhre (q) mit kohlenstofffreier Luft, ohne dass dasselbe (vorläufig) mit der umgekippten Flasche (B) in Verbindung steht; dann verbindet man die Röhre (c) der Flasche (B) mit (q), öffnet die Hähne und lässt den Inhalt ausfliessen. Nachdem sich der Niederschlag etwas abgesetzt hat, nimmt man mit der Pipette 25 cc von der Flüssigkeit heraus.

6. Methode zum Titriren der unverändert gebliebenen Barytlösung (Fig. 5).

In Fig. 5 ist der Apparat während des Zurücktitrirens der unverändert gebliebenen Barytlösung dargestellt. Die dazu benutzte Flasche (C) ist mit einem dreifach durchbohrten Pfropfen verschlossen. Eine Bohrung trägt eine Natronkalkröhre; in die zweite Bohrung ist das mit einem Glashahn versehene Ende der Bürette eingesetzt, welche letztere mit der titrirten Oxalsäurelösung gefüllt ist; die dritte Bohrung dient zum Einsetzen desjenigen Röhrchens, welches vorher zum Einleiten von kohlenstofffreier Luft aus dem Gasometer diente.

Die Flasche (C) muss vor jeder Analyse mit derartiger Luft gefüllt werden, dann setzt man die vom Apparate (D, Fig. 4), rasch entnommene Pipette in dieses kleine Röhrchen ein und befestigt sie mittelst Gummischlauches. Vor dem Einleiten von kohlenstofffreier Luft in das Gefäss (C) bringt man in dasselbe einige Tropfen der Phenolphthaleinlösung, welche früher zur Herstellung der titrirten Barytlösung diente. Nachdem die Pipette, wie Fig. 5 zeigt, eingesetzt ist, macht man den Quetschhahn auf und lässt die Flüssigkeit in die Flasche fließen, in der die Titrierung vorgenommen wird.

7. Titrierte Barythydrat- und Oxalsäurelösung.

Zunächst krystallisierte ich die von Trommsdorff unter der Bezeichnung »Acidum oxalicum purissimum« bezogene Oxalsäure aus Salzsäure von 10° Baumé bis 7 mal um, dann aus Wasser und schliesslich trocknete ich sie an der Luft. Die so erhaltene Säure benutzte ich zur Herstellung der titrirten Lösung.

Es wurde nach Pettenkofer eine titrierte Lösung von solchem Gehalt hergestellt, dass 1 cc der Lösung 0,001 g CO₂ entsprach. Zu diesem Zweck löste ich in 1 Liter gut ausgekochten destillirten Wassers 2,8636 g trockene Oxalsäure.

Der Oxalsäuregehalt der in Rede stehenden Lösung wurde auf zweierlei Art gewichtsanalytisch controlirt. Entweder wurde zuerst mittelst dieser Lösung titrierte Kalilauge hergestellt und dann die dieser entsprechende Menge von titrirter Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt, oder es geschah dies einfach durch Bestimmung des Barytgehaltes in einer auf die betreffende Oxalsäurelösung eingestellten Barytlösung. In beiden Fällen konnte ich nicht die gewünschte Concentration

(1 cc Oxalsäure = 0,001 g CO₂) erhalten. Bei jeder Gewichtscontrolle der Oxalsäurelösung constatirte ich einen geringeren Gehalt an Oxalsäure, als er vorher abgewogen wurde, und demnach musste ich immer eine Correction vornehmen. Die Zahlen sind weiter unten angegeben.

Ich stellte die Barytlösung der Oxalsäure entsprechend her, aber etwas schwächer, indem ich nach Fresenius und Pettenkofer 7 g krystallisirtes Baryumoxydhydrat in 1 l ausgekochten Wassers löste und 0,3 g Chlorbaryum (BaCl₂ + 2H₂O) hinzusetzte. Die Lösung liess ich in einer Woulfe'schen Flasche absetzen. Die Röhre des Hebers darf nicht bis zum Boden der Flasche reichen, und in Folge dessen kann man bei vorsichtigem Operiren und bei gutem Verschlusse des Apparates eine vollkommen klare Flüssigkeit aus der Bürette ausfliessen lassen, was besonders auffallend in den zugeschmolzenen Kapseln zum Vorschein kommt.

Herstellung der titrirten Oxalsäure.

Beim Füllen der Kapseln mit der titrirten Barytlösung kann man keine Spur eines Niederschlages von Baryumcarbonat beobachten, besonders, wenn man vor dem Einfüllen etwas von der Lösung ausfliessen lässt.

Aus diesem Grunde unterliess ich das Filtriren, besonders weil die Filtration durch ein mit Asbest oder Glaswolle gefülltes Kugelrohr wegen des langsamen Ausfliessens zu unbequem ist. In Folge der Klarheit der Flüssigkeit wurde auch die gewichtsanalytische Controlle des Oxalsäuregehaltes wesentlich vereinfacht.

Ich bestimmte einfach das Verhältniss zwischen der Baryt- und Oxalsäurelösung, nahm je 45 cc Barytlösung und ermittelte gewichtsanalytisch den Gehalt an Baryumhydroxyd in derselben.

Uebrigens verfuhr ich, wie erwähnt, behufs Controlle auch in einer anderen Weise, indem ich eine Alkalilösung herstellte, welche der Oxalsäurelösung entsprach. Auf diese Alkalilösung stellte ich Schwefelsäure ein, deren Gehalt ich gewichtsanalytisch bestimmte.

Ich erhielt folgende Resultate:

Erste Prüfung der Barytlösung.

46,5 cc	Barytlösung	entsprachen	44,9 cc	Oxalsäurelösung
46,4	<	<	44,9	<
46,6	<	<	44,9	<
Mittel	46,5 cc	<	44,9 cc	<

45 cc Barytlösung	entsprachen	43,45 cc Oxalsäure.
1. 45 « Barytlösung	lieferten	0,23759 g BaSO ₄
2. 45 « « «		0,23709 g BaSO ₄
Mittel 45 « « «		0,23734 g BaSO ₄ .
Davon ab für das vorhandene Chlorbaryum		0,01290 g BaSO ₄ ,
	bleibt	0,2244 g BaSO ₄ .
126 g Oxalsäure	entsprachen	0,233 g BaSO ₄ .
0,12135 g « «		0,2244 g BaSO ₄ .
0,12135 g Oxalsäure	sind in 45,45 cc Oxalsäurelösung	enthalten
	oder	
2,7928 g Oxalsäure	in 1 Liter, oder	
1 cc Oxalsäurelösung	entspricht	0,975189 Milligr. CO ₂ .

Zweite Prüfung mittelst Schwefelsäure.

	1.	2.	3.
50 cc Oxalsäurelösung neutralisirten	52,65 cc,	52,70 cc,	52,60 cc Aetz-
kalilösung,			
	oder im Mittel		
50 cc Oxalsäurelösung neutralisirten	52,65 cc Aetzkalilösung.		
1 l Oxalsäurelösung neutralisirt	1053 cc Aetzkalilösung.		
	1.	2.	3.
50 cc Aetzkalilösung neutralisirten	49,9 cc,	50,1 cc,	50,0 cc Schwefel-
säure,			
	oder im Mittel		
50 cc Aetzkalilösung neutralisirten	50 cc Schwefelsäure.		
	1. 50 cc Schwefelsäure	lieferten	0,24512 g BaSO ₄
	2. 50 « « «		0,24532 g BaSO ₄
50 cc Schwefelsäure	lieferten im Mittel	0,24522 g BaSO ₄ .	
	oder		
1 l Schwefelsäure	enthält	2,0628 g H ₂ SO ₄	
1 l Aetzkalilösung	enthält	2,3575 g KOH	
1 l Aetzkalilösung	neutralisirt	949,7 cc Oxalsäurelösung	
1 l Oxalsäurelösung	enthält	2,7927 g C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	
1 cc Oxalsäurelösung	entspricht	0,975189 Milligr. CO ₂ .	

Alle Bestimmungen wurden mit Hilfe dieser Oxalsäurelösung gemacht, welche in einer von aussen mit dunklem Papier belegten Flasche aufbewahrt wurde.

Der Titer wurde von Zeit zu Zeit controlirt.

Feststellung des Titers der Barytlösung vor der Fällung der Kapseln.

6. März 1890.

1. 46,6 cc Barytlösung neutralisirten 45 cc Oxalsäure,

2. 46,4 cc « « 45 cc «

oder 50 cc Barytlösung neutralisirten 48,35 cc Oxalsäurelösung.

Den 8. März wurde in eine Flasche von 7735 cc Inhalt eine Kapsel mit 50 cc einer den 6. März hergestellten Barytlösung von 100,6 cc Inhalt gebracht und Luft vom Stadtgarten aus eingepumpt.

$$V = 7735 - 100,6 = 7634,4 \text{ cc bei } t = 6^{\circ} \text{ C. und } H = 757,5 \text{ mm (corr.)}$$

$$\text{Das reducirte Volumen} = (7735 - 100,6) \times \frac{757,5}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 6}$$

$$= 7445 \text{ cc bei } t = 0^{\circ} \text{ und } H = 760 \text{ mm.}$$
Titriren der Barytlösung nach der Absorption der Kohlensäure.

Auf 25 cc Barytlösung sind 22,00 cc Oxalsäurelösung erforderlich
oder

auf 50 cc Barytlösung . . . 44,00 cc Oxalsäure,

auf 50 « « (vorher) 48,35 « «

auf 50 « « (nachher) 44,00 « «

Es fehlen 4,35 cc entsprechend 4,242 mg CO₂.Demnach enthalten 10000 cc Luft 2,88 cc CO₂ dem Volumen nach.

Am 9. März 1890 um 12 Uhr Mittags wurde die Flasche von 7369 cc Inhalt ebenfalls im Stadtgarten mit Luft gefüllt, worin sich eine Kapsel von 115,7 cc Inhalt mit 50 cc der am 6. März titrirten Barytlösung befand.

$$\text{Vol.} = (7369 - 115,7) = 7253,3 \text{ cc bei } t = 6,5^{\circ} \text{ C.}$$

$$\text{und } H = 763,9 \text{ mm (corr.)}$$

$$\text{Reducirtes Volumen} = 7253,3 \times \frac{763,9}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 6,5}$$

$$= 7448 \text{ cc bei } t = 0^{\circ} \text{ und } H = 760 \text{ mm.}$$
Titriren der Barytlösung nach der Absorption der Kohlensäure.

Auf 25 cc Barytlösung sind 21,9 cc Oxalsäurelösung erforderlich oder
auf 50 cc Barytlösung vor der Absorption 48,35 cc Oxalsäurelösung,
auf 50 « « nach der Absorption 43,80 « «

Es fehlen 4,55 cc «

entsprechend 4,44 mg CO₂ oder

10000 cc Luft enthalten bei 0° und 760 mm 3,01 cc CO₂ dem Volumen nach.

8. Controlbestimmungen.

Es lag der Gedanke nahe, die Methode nach drei verschiedenen Richtungen zu controliren. Einerseits war es von Interesse zu wissen, ob die ganze Menge Kohlensäure absorbiert wird, und ob die Absorption von der Zeit der Berührung der Barytlösung mit der zu prüfenden Luft abhängig ist. Weitere, nicht weniger interessante Fragen waren die, wie gross trotz aller Vorsichtsmaassregeln der Einfluss des Kohlensäuregehaltes der umgebenden Luft auf die Erhöhung der Zahlen ist, und schliesslich, ob diese Zahlen von der Wirkung des Barytwassers auf das Glas abhängig sind.

Das sind die drei Fragen, welche, wie es scheint, zuerst beantwortet werden müssen.

Was die erste und die dritte Frage anbelangt, so finde ich deren Lösung theils in meinen eigenen Beobachtungen, theils in den Beobachtungen von Blochmann*) und Reiset**).

Blochmann hat eine Reihe Controlversuche gemacht und hat durch die Zahlen nachgewiesen, dass eine Zeit von 6 Stunden für eine vollständige Absorption der Kohlensäure genügend ist. Die Resultate für die Zeit von 6 und 24 Stunden waren ganz dieselben. Er hat einen mittleren Fehler von 0,095 mit Schwankungen von $\pm 0,017$ constatirt.

Was die zerstörende Eigenschaft des Barytwassers auf das Glas des Gefässes anbelangt, welche auf einer Vereinigung von Baryt mit der Kieselsäure des Glases beruhen könnte, wodurch die Alkalien des Glases theilweise in Freiheit gesetzt würden, so habe ich dafür die Untersuchungen von Reiset und einige von mir erhaltene Resultate anzuführen.

So füllte Reiset den Geissler'schen Absorptionsapparat mit 250 cc Barytlösung und fand Folgendes:

Am 19. März.

25 cc Barytlösung sättigten 49,1 cc Säure.

Am 21. März.

25 cc Barytlösung sättigten 49,1 « «

*) Ann. d. Chemie 237, 84.

**) Ann. de Chim. et de Phys. (5) 26, 172.

Am 25. März.

25 cc Barytlösung sättigten 49,1 cc Säure.

25 « « « 49,1 « «

Am 3. April.

25 cc Barytlösung sättigten 49,2 « «

25 « « « 49,1 « «

Am 16. April.

25 cc Barytlösung sättigten 49,1 « «

Die Angaben sprechen gegen die Annahme, dass die Alkalien des Glases im Stande sind, den Titer der Barytlösung zu ändern.

Ich selbst erhielt folgende Resultate, welche eine vollständige Unveränderlichkeit der titrirten Barytlösung beweisen, indem ich dieselbe im Apparate Fig. 1 a aufbewahrte und den Titer vor der Füllung der Kapseln bestimmte.

Am 13. März.

46 cc Oxalsäure entsprechen 47,3 cc Barytwasser.

Am 14. März.

46 « « entsprechen 47,3 « «

Am 5. April.

46 « « entsprechen 47,3 « «

Am 8. April.

46 « « entsprechen 47,3 « «

Am 11. April.

46 « « entsprechen 47,3 « «

Zuletzt habe ich die Methode bei einer vollkommen kohlendensäurefreien Luft der Prüfung unterworfen.

Die Flasche wurde mit einer Kapsel mit Barytwasser versehen, mit einem Stöpsel verschlossen und mit einer Mischung von Paraffin und Wachs verkittet. Vermittelt einer Wasserluftpumpe leitete ich Luft durch, welche zuerst einen Kohlensäure absorbirenden Apparat mit vielen Röhren passirte. Um die Diffusion der Kohlensäure aus dem Aspirator zu verhindern, wurde zwischen dem Letzteren und der Flasche zur Aufnahme von Luft eine grosse U-förmige Röhre mit festem Aetzkali eingeschaltet. Die Luft wurde sehr langsam während 9 Stunden

durchgeleitet, dann die Kapsel zerbrochen. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt nach tüchtigem Schütteln der Analyse unterworfen, um bei dem Zurücktitriren eine möglichst kleine Differenz zu erhalten.

Am 28. Februar 1890 wurde die Flasche von 11608 *cc* Inhalt bei 16° C. und 756,2 *mm* Druck mit kohlenstofffreier Luft gefüllt; dann bei derselben Temperatur eine Kapsel von 76,8 *cc* Inhalt mit 45 *cc* Barytlösung (31,1 *cc* Barytlösung entsprechen 30 *cc* Oxalsäurelösung) hineingethan; beim Zurücktitriren wurden 23,95 *cc* Oxalsäure auf 25 *cc* Barytlösung verbraucht.

Das reducirte Volumen = 10837 *cc* bei 0° und 760 *mm* Druck. Somit ist die Menge $\text{CO}_2 = 0,2808 \text{ mg CO}_2$ oder

10000 *cc* enthalten bei 0° und 760 *mm* 0,128 *cc* CO_2 .

Der Versuch ist zweimal wiederholt worden.

Einige Forscher machen Controlbestimmungen mit synthetisch dargestellter Luft, welche eine bestimmte, der normalen Luft nahe Quantität Kohlensäure enthält. Man vergleicht dabei die erhaltenen Zahlen mit den theoretischen und bestimmt auf diese Weise die Genauigkeit der Methode.

Beim Herstellen einer derartigen Luft sind jedoch Fehler möglich, welche einen merklichen Einfluss auf die gesuchten Zahlen ausüben.*)

Was die Methode von Blochmann anbelangt, welcher mit feuchten Gefässen operirte, indem er die Flaschen durch Ausfliessenlassen von Wasser mit Luft füllte, so habe ich dieselbe vorläufig nicht geprüft.

Zum Schlusse theile ich die Resultate einiger Bestimmungen der Kohlensäure in der freien Luft in Odessa und Umgebung mit.

Während wir bis jetzt gar keine Angaben über die Menge der Kohlensäure in der Luft in Süd-Russland besaßen, habe ich einige Beobachtungen in Odessa und Umgebung ohne alle meteorologischen oder sonstigen Zwecke gemacht. Der Zweck war, die Methode zu prüfen.

Ich habe nur 7 Beobachtungen gemacht, zu verschiedenen Zeiten, bei Tag und bei Nacht, zwischen dem 8. März und 23. April 1890, und erhielt dabei folgende Resultate:

*) Blochmann (Ann. d. Chemie **237**, 85) sagt: „Dieser Weg lässt die Möglichkeit von Beobachtungsfehlern bei der Synthese des Gasgemisches zu, welche die gesuchte Grösse beeinflussen müssen und thatsächlich H. v. John bei seinen Controlversuchen irre führten.“

Zeit	Volumina CO ₂ in 10000 Vol. Luft.	Ort
8. März 1890, 12 ¹ / ₂ Uhr Mittags.	2,88	{ Stadtgarten (in der Stadt).
9. März 1890, 12 ¹ / ₂ Uhr Mittags.	3,01	
18. April 1890, 2 ¹ / ₂ Uhr Nachmittags.	2,98	{ Maly-Fentan (Umgebung am Schwarzen Meer.)
18.—19. April 1890, 12 Uhr Nachts.	3,34	
19.—20. April 1890, 12 Uhr Nachts.	3,00	
20. April 1890, 4 Uhr Nachmittags.	3,15	
23. April 1890, 4 Uhr Nachmittags.	2,95	

Als Mittel der Beobachtungen kann man 3,04 Volumina CO₂ auf 10000 Vol. Luft annehmen. Das Minimum ist gleich 2,88, das Maximum 3,34. Nach der beschriebenen Methode beabsichtige ich im nächsten Sommer eine grössere Anzahl von Bestimmungen auszuführen.

Ich erlaube mir an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Werigo für die Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.

O d e s s a , Chemisches Laboratorium der Universität, November 1890.

Kohlensäurebestimmung.

Von

Dr. F. Tschaplowitz,

Chem. Leiter der Versuchsstation des Königl. pomologischen Institutes zu Proskau.

Bei physiologischen Untersuchungen — Aschenanalysen — steht oft nur eine geringe Menge Material zur Verfügung. Ich führte deswegen die Kohlensäurebestimmungen nach der Methode von Franz Schulze*) aus, welche darin besteht, dass die entwickelte Kohlensäure in titrirtes Barytwasser geleitet und alsdann nach einigem Stehen darin mittelst Oxalsäure unter Anwendung von Curcumatinetur und -Papier auf bekannte Weise gemessen wird. Es findet sich jedoch, dass dabei das verlangte langsame Tempo der Entwicklung schwer einzuhalten ist und oft, besonders wenn das Kochen etwas stossweise erfolgt, nicht alle Kohlen- säure vollständig absorbirt wird.

*) Diese Zeitschrift 9, 290.