Neuer Apparat für Gasbestimmungen durch Absorption ;

von Dr. G. v. Liebig.

(Eingelaufen den 20. März 1875.)

(Hierzu Tafel II.)

Bei Ausführung einer Arbeit über die Sauerstoffaufnahme in den Lungen bediente ich mich zur Bestimmung der Bestandtheile der Athemluft eines neuen Apparates, welchen Herr Prof. v. Jolly in München construirte und nach seinen Angaben für mich ausführen liefs. Im Allgemeinen ist die Einrichtung dieses Apparates der des Frankland'schen (Zeitschrift für analytische Chemie **8**, 445) ähnlich, er unterscheidet sich jedoch von diesem, wie von allen anderen zur Gasanalyse seither angewandten Apparaten durch das ihm eigenthümliche Princip der Messungen : nicht die Volumänderungen werden gemessen, welche die Luft durch Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs erfährt, sondern die Druckveränderungen bei gleichbleibendem Volum. Alle zu messenden Luftmengen werden in einem Mefsgefäfs, dessen Inhalt nicht bekannt sein mufs, durch entsprechende Aenderung des Druckes auf das gleiche Volum gebracht, während man durch Umgebung des Mefsgefäßes mit Schnee oder Eis die Temperatur von 0° herstellt. Es wird also die jedesmalige Spannung gemessen, unter welcher die zu untersuchende Luftmenge vor und nach Absorption eines Gemengtheiles jenes constante Volum einnimmt.

Dieses Verfahren hat gegenüber den seither üblichen Messungsverfahren manche Vorzüge. Die Umrechnung der

Gasvolumina auf Normaldruck und Temperatur wird überflüssig, die Anzahl der nöthigen Einzelbeobachtungen wird vermindert und endlich lassen sich bei einiger Vorsicht die Analysen in geheizten Räumen ausführen.

Ich will nicht behaupten, daß die Luftanalyse vermittelt des Jolly'schen Apparates genauere Resultate liefert, als die bekannten Methoden; man erhält jedoch mit demselben bei einiger Uebung mindestens eben so genaue Resultate und das neue Verfahren besitzt den ganz wesentlichen Vorzug, daß es keine besondere Geschicklichkeit des Arbeitenden voraussetzt, diese Uebung zu erwerben.

Auf Taf. II ist der Jolly'sche Apparat abgebildet. Als Gerüst zum Halten der Theile dient ein starker viereckiger hölzerner Pfosten von nahezu Manneshöhe, der unten in ein festes Bret eingelassen ist, welches mit Schrauben versehen ist, damit man es horizontal stellen kann; etwa in Brusthöhe setzt sich links an den Pfosten ein kleines Bret an, mit wagrechter Fläche, den Arbeitstisch vorstellend, dessen anderes Ende durch eine Leiste unterstützt wird, welche ebenfalls im Fußbret befestigt ist. Dieser Arbeitstisch ist breit genug, um eine pneumatische Wanne darauf stellen zu können und etwas länger als diese. Nahe seinem Ansatz am Pfosten ist er von einer kreisrunden Oeffnung von 3 bis 4 CM. Durchmesser durchbohrt, welche dazu dient, das mit dem Mefskolben B verbundene Glasrohr E hindurch zu lassen. Der Mefskolben ragt über den Arbeitstisch hervor und ist hier senkrecht neben dem Pfosten befestigt. Links von dem Mefskolben steht in einer pneumatischen Wanne auf dem Arbeitstisch die Absorptionsglocke A, von etwa gleichem Inhalte mit dem Mefskolben. Rechts von dem Mefskolben ist nahe dem äußersten rechten Rande des Pfostens das Ablesungsrohr C senkrecht vor einer in dem Pfosten eingelassenen Spiegelscala S angebracht, welches sich unten in der Form eines kurzen

Cylinders D erweitert; dieser Cylinder dient als Sammelgefäß für das nöthige Quecksilber. Die Verbindung dieses Cylinders und also auch des Ablesungsrohres mit dem Mefskolben vermittelt ein unten sich ansetzender beweglicher Kautschuk-schlauch.

Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Theile über.

Die cylindrische Absorptionsglocke A ist etwa 13 CM. hoch und 3 CM. weit und faßt nahezu 100 CC. Sie ist unten offen und trägt oben an der kuppelförmigen Wölbung ein angesetztes Capillarrohr, welches sich sogleich im rechten Winkel umbiegt und in der Entfernung von etwa 6 CM. von der Biegung mit einer fingerhutförmigen, etwa 1,5 CM. langen Erweiterung endigt. Diese ist dazu bestimmt, das Ende eines ihr von dem Hahne des Mefskolbens aus entgegenkommenden Capillarrohres aufzunehmen.

Der cylinderförmige Mefskolben B hat einen ähnlichen Inhalt wie die Absorptionsglocke, er ist etwa 12 CM. hoch und 3,5 CM. weit und wo er oben und unten mit kuppelförmigen Wölbungen endigt, setzen sich ebenfalls capillare Röhren an seine Endpunkte an. Der obere dieser capillaren Fortsätze endigt mit 12 CM. Länge in einem kleinen Trichter g. In der Mitte trägt dieses Capillarrohr einen T förmig gebohrten Glashahn h, und von diesem geht nach links hin das Capillaransatzstück aus, welches dazu bestimmt ist, die Verbindung mit der Absorptionsglocke herzustellen; es ist etwa 6 CM. lang.

Das Capillarrohr, welches sich von dem untern Ende des Mefskolbens fortsetzt, ist etwa 8 CM. lang und ragt einige CM. unterhalb des Mefstisches senkrecht herab; in dieser Entfernung erweitert es sich konisch und geht in das Einstellungsrohr E über. Da wo dieser Uebergang stattfindet, bei f, sitzt inwendig an der Wölbung des Konus ein kleiner, etwa 1 bis 2 MM. langer Dorn von schwarzem Glase, mit

der Spitze nach abwärts gerichtet. Diese Spitze dient dazu, die Oberfläche des in dem Einstellungsrohr sich bewegenden Quecksilbers sicher einzustellen, indem sie sich in der Fläche seines Meniskus spiegelt.

Das nahezu 1 CM. im Durchmesser haltende Einstellungsrohr E verlängert sich noch etwa 45 CM. nach abwärts und steht dann vermittelt einer stählernen Fassung mit dem umsponnenen Kautschukschlauch in Verbindung, durch welchen das Quecksilber heraufsteigt. Die Stahlfassung sitzt mit einem breiten Rande auf einer Holzleiste auf, welche also das Rohr mit dem Mefskolben trägt.

Zur weiteren Befestigung des Mefskolbens dient oben eine Holzklemme, welche vom Pfosten ausgehend das obere Capillarrohr gerade unterhalb des kleinen Trichters umfaßt.

Die luftdichte Verbindung zwischen der Absorptionsglocke A und dem Mefskolben B wird durch Wachsverschluss vermittelt. Man benutzt dazu rothes Siegelwachs, welches leicht in der Hand erweicht. Zuerst umgiebt man das Ende desjenigen Capillarrohres, welches vom Hahne ausgeht, mit einer Schicht von genügender Dicke, damit sich das Wachs an die inneren Wandungen der fingerhutförmigen Erweiterung des von der Absorptionsglocke entgegenkommenden Capillarrohres genau anschließen könne. Zu diesem Zwecke formt man den Ueberzug so, daß man mit einem leichten Drucke von der Absorptionsglocke aus ein vollkommenes Anpassen erzielt. Am Rande des Fingerhutes wird sodann Wachs umgelegt und fest angeschmiert, um den vollkommenen Verschluss zu sichern. Das erhärtete Wachs hat den Vorzug vor einem Metallansatze, daß es leicht und elastisch ist und eine gelinde Gewaltanwendung verträgt, ohne zum Bruch des Glases zu führen.

Die Verbindung zwischen dem Einstellungsrohre E und dem Sammelgefäße D wird wie erwähnt durch einen elastischen umsponnenen Schlauch hergestellt, der einerseits an die

Stahlfassung von E und andererseits an eine Stahlfassung, welche unten am Sammelgefäße sitzt, mit Bindfaden befestigt wird.

Das Sammelgefäß ist cylindrisch, etwas länger und weiter als der Mefskolben. Es befindet sich rechts an der Vorderfläche des Pfostens und ist mit übergreifenden Bändern an einem seitlich an der rechten Fläche des Pfostens sitzenden verschiebbaren Träger befestigt, welcher über einer hölzernen Schiene läuft, so daß er leicht auf und ab geschoben werden kann. Eine Schraube in der Mitte dient zur Feststellung. Die Schiene hat seitlich hervorragende Ränder, welche in entsprechende Vertiefungen am Träger passen, so daß sie eine sichere Führung giebt. Um die feinere Einstellung zu ermöglichen ist der vordere Theil des Trägers, auf welchem das Sammelgefäß unmittelbar befestigt ist, gleichfalls mit einer eisernen Schiene beweglich dem Uebrigen angefügt, und eine Stellschraube i erlaubt eine feinere Auf- und Abwärtsstellung.

Die unten angebrachte stählerne Fassung des Sammelgefäßes hat seitlich einen Stahlhahn, aus welchem man das Quecksilber entleeren kann.

Das Ablesungsrohr C, welches die senkrechte Verlängerung des Sammelgefäßes nach Oben bildet, läuft vor einer in der vorderen Fläche des Pfostens eingelassenen Spiegelscala mit Millimetertheilung. Der Nullpunkt dieser Theilung entspricht etwa der Höhe des Punktes f am Einstellungsrohr, wo der Glasdorn sitzt, und die Zählung geschieht vom Nullpunkte abwärts.

Reinigung des Apparates. Vor dem Gebrauche wird der Mefskolben mit Wasser, Spiritus und dann mit Aether gereinigt, wobei man Sorge tragen muß, daß Spiritus und Aether mit dem Siegellack der Stahlfassung unten am Einstellungsrohr nicht in Berührung kommen, am besten nimmt man die Stahlfassung

ganz weg und setzt sie nach vollzogener Reinigung wieder an. Nachdem die Auswaschung mit Aether geschehen ist, werden die Aetherdünste mit Hülfe eines Blasbalges entfernt, den man mittelst eines Stückes elastischen Schlauches mit der Oeffnung des Einstellungsrohres verbindet.

Sind Hahn und die anstossenden Capillarröhren von vorhergehendem Gebrauche mit Fett und Quecksilber verunreinigt, so werden sie vor Anwendung der Flüssigkeiten mit Hülfe kleiner Federn vom groben Schmutze befreit und das Fett sorgfältig ausgewischt.

Das Ablesungsrohr wird mit Löschpapier gereinigt, welches an einem Stabe befestigt ist, wie für die Bunsen'schen Eudiometerröhren. Die Absorptionsglocke reinigt man mit Wasser und Löschpapier.

Nach der Reinigung wird der Hahn mit Luftpumpenfett wieder frisch eingefettet.

Zusammensetzung des Apparates. Man schiebt nun den Mefskolben mit Einstellungsrohr von Oben durch das Loch im Arbeitstische ein und schraubt den Gummischlauch fest an, nachdem man etwas Luftpumpenfett auf die Lederscheibe der Fassung gestrichen hat. Mit einer Holzklemme wird dann die Fassung an der Leiste befestigt und die obere Holzklemme ebenfalls geschlossen, nachdem man die Capillarröhre, soweit sie von der Klemme berührt wird, mit einem Stücke Kautschukrohr überzogen hat.

Prüfung des Apparates. Zunächst wird nun der Apparat mit Quecksilber gefüllt und auf seine Dichtheit geprüft. Das Quecksilber gießt man durch einen in die obere Mündung des Ablesungsrohres eingesetzten Trichter in das Sammelgefäß ein, welches man bis zur Höhe des unteren Theiles des Einstellungsrohres herabgelassen. Während sich das Sammelgefäß füllt, sieht man das Quecksilber im Einstellungsrohr gleichzeitig aufsteigen. Wenn das Sammelgefäß hinreichend

gefüllt ist, unterbricht man die Einfüllung und schiebt es bis zur Höhe des Hahnes hinauf, worauf nun das aufsteigende Quecksilber den Mefskolben anfüllt, dessen Hahn nach oben geöffnet ist, während sich das Sammelgefäß entleert.

Wenn das aufsteigende Quecksilber in dem kleinen Trichter oberhalb des Hahnes zum Vorschein kommt, schließt man den Hahn und bringt das Sammelgefäß wieder herab, wobei das Quecksilber aus dem Mefskolben wieder ausläuft und dort einen leeren Raum entstehen läßt. In diesem sammelt sich nun die inwendig dem Apparate anhängende Luft, die man dann oben hinaustribt. Bei dieser Gelegenheit zeigt sich eine etwa noch vorhandene Undichtheit im Verschlusse, indem vom geschlossenen Hahne oder der Stahlfassung aus Luft in den Kolben eintritt. Es ist deshalb immer zweckmäßig, etwas Quecksilber im kleinen Trichter oberhalb des Hahnes und im Capillarrohr, welches links am Hahne sitzt, zurückzulassen, indem dessen Gleichbleiben die Dichtheit von dieser Seite verbürgt.

Ist man nach mehrfacher Wiederholung dieses Vorganges über die Dichtheit der Verschlüsse im Reinen, dann stellt man nach Entleerung des Mefskolbens dessen Verbindung mit der Absorptionsglocke her und füllt die pneumatische Wanne mit Quecksilber.

Füllung des Apparates mit Quecksilber. Jetzt wird der ganze Apparat zur Aufnahme der Luftproben mit Quecksilber angefüllt. Zuerst füllt man wieder den Mefskolben und öffnet dann seine Verbindung mit der Absorptionsglocke. Indem man nun das Sammelgefäß herabsenkt, entleert sich der Mefskolben und die Luft wird aus der Absorptionsglocke in den Mefskolben herübergesaugt, während das Quecksilber der pneumatischen Wanne in der Absorptionsglocke in die Höhe steigt. Sobald es beginnt in den Mefskolben herüberzufließen, schließt man den Hahn.

Eine Undichtheit im Wachsverschlusse wird sich jetzt zeigen, indem von da aus Luft in die Absorptionsglocke eintritt; ist aber der Verschluss dicht, dann bleiben Glocke und Capillarröhren gefüllt.

Die in den Mefskolben herübergezogene Luft lässt man nun nach oben durch den Trichter wieder austreten.

Jetzt sind Mefskolben und Absorptionsglocke mit Quecksilber angefüllt, die Verbindung zwischen beiden ist geschlossen.

Es finden sich an der Verbindungsstelle der Capillarröhren, wo das Wachs am Glase anliegt, immer noch Stellen, an welchen Luft zurückbleibt, auch zwischen Wachs und Glas. Um diese herauszuschaffen senkt man bei gefülltem Apparate das Sammelgefäß so tief als möglich und öffnet die Verbindung zwischen Mefskolben und Absorptionsglocke. Indem nun das Quecksilber aus der pneumatischen Wanne rasch herüberströmt, reißt es die an der Verbindungsstelle haftende Luft zum größten Theile mit sich fort, wobei die betreffenden Stellen zwischen Wachs und Glaswand mit Quecksilber sich ausfüllen *).

Ist endlich die Luft entfernt, so weit es auf diese Weise möglich ist, dann ist der ganz mit Quecksilber gefüllte Apparat zur Aufnahme der Luftproben vorbereitet.

Umfüllung der Luftprobe. Die Luftprobe wird in einer Quecksilberwanne in ein kleines Kölbchen übergefüllt, dessen Form der Räumlichkeit der pneumatischen Wanne des Apparates angepasst ist und dessen Mündung sich mit dem Finger verschliessen lässt. Ich benutze gewöhnlich kleine runde Kölbchen, deren Bauch von einer Seite platt gedrückt ist.

*) Durch eine neue Verbesserung wird diese Operation in Zukunft vermieden werden, indem die Capillaren konisch in einander passend endigen, so dass nur eine dünne Schicht Wachs zum Verschlusse nöthig ist

Zwei bis drei solcher Kölbchen reichen hin, die Absorptionsglocke genügend zu füllen. Während ein Kölbchen in die Absorptionsglocke entleert wird, muß das Gefäß, welches ursprünglich die Luftprobe enthält, durch eine Klemme oder andere Vorrichtung mit der Mündung unter Quecksilber gehalten werden. Man füllt nicht sogleich die ganze Luftprobe über, sondern zunächst einen kleinen Theil, der dazu dient, ein kleines Luftbläschen, welches immer an der Verbindungsstelle der Capillarröhren hängen bleibt, wegzunehmen und also die Verbindung gleichsam auszuwaschen. Diese Luft wird durch den Trichter wieder entfernt, wobei das in diesem stehende Quecksilber gleichsam als Ventil dient, welches bei passender Stellung des Sammelgefäßes zwar Luft hinaus, aber keine hinein treten läßt.

Nun endlich wird die zu untersuchende Luft in die Absorptionsglocke übertragen, so daß unten noch 1 bis 2 CM. Quecksilber über dem Spiegel der pneumatischen Wanne hervorstehen.

Messung. Zur Messung läßt man die Luftprobe jetzt in den Mefskolben übertreten, entleert jedoch die Capillarröhre nicht vollständig, sondern schließt den Hahn, wenn der Faden des nachrückenden Quecksilbers etwa 1 CM. vor der Wachsverbindung angekommen ist. Dieß geschieht deshalb, damit die später anzuwendende Absorptionsflüssigkeit nicht mit dem Wachs der Verbindung oder mit dem Fette des Hahnes in Berührung kommt.

Es bleibt dadurch ein schädlicher Raum, dessen Inhalt nicht mitgemessen wird. Die Correction des damit entstehenden Fehlers werde ich später angeben.

Man kann die Stelle, bis zu welcher man das Quecksilber und die Absorptionsflüssigkeiten treten läßt, mit einer Marke durch einen umgelegten feinen Draht bezeichnen. Durch langsames Verfahren und mit Benutzung der feinen

Stellschraube läßt sich der Flüssigkeitsfaden an jeder beliebigen Stelle des Capillarrohres zum Stehen bringen. Erst wenn er die richtige Stelle erreicht hat, schließt man den Hahn.

Jetzt wird durch weiteres Herablassen des Sammelgefäßes der Mefskolben ganz von Quecksilber entleert, so daß der Meniskus im Einstellungsrohr etwas unterhalb der Dornspitze steht.

Ehe man nun zur Ablesung genau einstellt, wird der Mefskolben mit Schnee oder gestossem Eis umgeben. Um das Eis anzubringen, bedient man sich eines senkrecht in zwei Hälften zerlegbaren Cylinders aus Eisenblech, welcher den Mefskolben in der Entfernung von etwa 3 CM. umgiebt. Eine kleine Schüssel von Eisenblech, K, mit etwa daumenbreit aufstehendem Rande, ist gerade unter dem Mefskolben befestigt. Sie hat in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung, welche der Durchbohrung des Arbeitstisches entspricht und diese hat in ihrem Umfange ebenfalls einen aufstehenden Rand. Sie wird von oben durch eine Gummipatte geschlossen, welche von dem Einstellungsrohr durchbohrt ist; man macht zu diesem Zwecke einen Kreuzschnitt in die Mitte der Platte. Innerhalb des äußern aufstehenden Randes der Schüssel werden beide Hälften des Cylinders, der etwas höher ist, als der Mefskolben, eingesetzt und durch ineinandergreifende Ansätze zusammengefügt. In der Zeichnung ist der Umfang des Cylinders durch punktirte Linien angedeutet.

Eis oder Schnee wird nun mit einem eisernen Löffel hineingebracht und durch Nachdrücken möglichst gleichmäßig ringsum vertheilt, endlich bis zum Hahne aufgehäuft. Auch nach der Füllung lassen sich die Hälften des Cylinders leicht auseinandernehmen und man kann sich so überzeugen, ob die Füllung gleichmäßig geschehen ist.

Es ist nothwendig, den Mefskolben nicht erst nach, sondern vor der Umgebung mit Eis von Quecksilber zu entleeren, damit eine Abkühlung des Quecksilbers vermieden wird, welche einen Fehler in der Ablesung veranlassen würde.

Die Einstellung des Quecksilbers wird durch Verschieben des Sammelgefäßes zuletzt mit Hülfe der feinen Stellachraube vorgenommen, so daß die Oberfläche des Meniskus die äußerste Spitze des Dornes gerade berührt.

Ein kleines Spiegelchen, welches unterhalb des Mefstisches mit Hülfe eines Bohrers und Wachs in der Höhe des Dornes angebracht wird, erleichtert die Einstellung. Sie ist erreicht, wenn die Spitze des Dornes und ihr Spiegelbild im Meniskus zusammentreffen.

Man beobachtet nun zunächst den Stand des Quecksilbers im Ablesungsrohr, den man auf der Spiegelscala abliest; zur Ablesung richtet man das Auge so, daß sich der Meniskus und sein Spiegelbild in der Scala gerade decken. Ist es nöthig, so benutzt man zum Ablesen einen Beleuchtungsspiegel, in dessen Mitte durch Abschaben des Beleges eine kleine durchsichtige Stelle angebracht ist. Durch diese liest man ab wie beim Augenspiegel.

Da der Masstab in der Höhe der Dornspitze zu zählen beginnt, so erhält man durch die Ablesung die Höhe der Quecksilbersäule, welche, zusammengenommen mit der Spannung der eingeschlossenen Luftprobe, dem äußeren Luftdrucke das Gleichgewicht hält; indem man nun von der gleich darauf abgelesenen Barometerhöhe die beobachtete Quecksilbersäule abzieht, ergiebt sich der Druck der eingeschlossenen Luft bei 0°.

Es ist gewöhnlich nöthig, eine kleine Correction bei der Ablesung anzubringen, weil der Nullpunkt der Scala selten der Spitze des Dornes genau entspricht. Diese hat man vorher ermittelt durch Einstellung auf die Spitze bei geöffnetem

Hahne, so daß der Druck innerhalb und außerhalb des Mefskolbens derselbe war. Die Correction ist dann von der abgelesenen Druckhöhe abzuziehen.

Behufs der Reduction des Quecksilbers im Einstellungsrohr auf 0° pflege ich ein feines verglichesnes Thermometer mit schinälem länglichem Gefäße dicht an das Einstellungsrohr zu befestigen und an der Berührungsstelle von Aufsen Watte umzulegen, damit eine Erwärmung des Thermometers durch die Person des Beobachters vermieden werde.

Bei jeder Ablesung muß man durch Klopfen dem Anhängen des Quecksilbers am Glase vorbeugen.

Da sich der Stand des Quecksilbers im Apparate so lange ändert, als die Temperatur der Luftprobe nicht constant, d. i. 0° geworden ist, so macht man nicht eine, sondern mehrere Ablesungen jedesmal nach vorhergegangener Verschiebung des Sammelgefäßes und neuer Einstellung. Erst wenn zwei oder drei Ablesungen in kurzen Zwischenräumen hintereinander das gleiche Ergebnifs haben und auch das Barometer constant bleibt, sind sie als richtig anzunehmen.

Das Barometer verändert sich oft während der Ablesungen, und in diesem Falle ändert sich die Ziffer der Ablesung in gleichem Sinne, wenn die Temperatur der Luft im Mefskolben 0° geworden ist. Die Ablesungen sind als richtig anzunehmen, wenn mehrere Male eine mit dem Barometerstande gleichlaufende Aenderung deutlich beobachtet worden ist.

Für gewöhnlich braucht man auf diese Weise 20 bis 30 Minuten, bis man mit den Ablesungen zu Ende ist.

Ist die Luftprobe gemessen, so nimmt man zuerst das Eis weg und dann erst läßt man, um die Probe in die Absorptionsglocke zurückzubringen, das Quecksilber in dem Mefskolben wieder aufsteigen, indem man das Sammelgefäß etwas über die gleiche Höhe mit diesem bringt. Sobald nun das aufsteigende Quecksilber fast die gleiche Höhe mit dem

Quecksilberspiegel im Mefskolben erreicht hat und aufhört zu steigen, kann man den Hahn öffnen, um die gemessene Luftprobe wieder in die Absorptionsglocke hinüberströmen zu lassen.

Wenn man ihn zu früh öffnet, dann läuft man Gefahr, das Quecksilber oder die Absorptionsflüssigkeit in den Mefskolben herüberzuziehen.

Analyse der Athemluft. Für die Analyse der Athemluft nimmt man zuerst die Kohlensäure mit Kalilauge weg, dann den Sauerstoff mit Pyrogallussäure.

Kohlensäure. Bevor man die abgemessene Luftprobe zurück in die Absorptionsglocke leitet, hat man mittelst einer Pipette eine kleine Menge Kalilauge in die Absorptionsglocke eingeführt, gerade genug, um den gewölbten Theil der Glocke zu füllen. Die Kalilauge steigt zwischen Glas und Quecksilber hinauf und nimmt in der Spitze der Glocke ihren Platz.

Wenn nun die Luftprobe in die Absorptionsglocke zurücktritt, findet sie sogleich die mit Kalilauge befeuchtete Wand vor. Innerhalb 20 Minuten ist die Absorption vollendet, und man läßt, um sie zu fördern, während dieser Zeit die Kalilauge mehrmals auf und ab steigen. Zur Abmessung läßt man die Luftprobe wieder in den Mefskolben übersteigen und hält den Flüssigkeitsfaden der Kalilauge, der dem Quecksilber vorangeht, an der bestimmten Stelle des Capillarrohres an, welche man vorher mit einer Marke bezeichnet hat.

Sauerstoff. Ehe man nun die Messung der jetzt nur aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Luftprobe vornimmt, bringt man einige Stückchen geschmolzener Pyrogallussäure vermittelst einer eisernen Pincette unter dem Quecksilber in die Absorptionsglocke, wo sie zu der obenstehenden Kalilauge aufsteigen und sich langsam darin lösen kann.

Zum Einbringen befeuchtet man die Stückchen in einigen auf der Oberfläche des Quicksilbers der pneumatischen Wanne

befindlichen Tropfen von Kalilauge, welche bei Wegnahme der Pipette zurückgeblieben sind. Diefs hat den Zweck, die Oberfläche der Stückchen luftfrei zu machen, damit nicht anhängende Luftblasen mit hinaufgenommen werden.

Ich schmelze die Pyrogallussäure in einem Probirröhrchen und giesse sie auf Glas oder Porcellan aus. Nach dem Erkalten läßt sich die dabei entstandene Platte mit dem Messer zertheilen. Je nach ihrer Dicke reichen Stückchen von einem bis drei Quadratcentimeter Fläche aus.

Sogleich wenn die zum zweitemale gemessene Luftprobe in die Absorptionsglocke zurücktritt, beginnt die Absorption des Sauerstoffs und die vorher ziemlich klare alkalische Lösung der Pyrogallussäure färbt sich lebhaft braunroth. Unter häufigem Auf- und Absteigenlassen der Lösung in der Glocke, während sich die Stückchen nach und nach vollständig auflösen, ist die Absorption des Sauerstoffs nach 3 bis 4 Stunden vollendet. Ihre Beendigung zeigt sich dadurch an, daß die Lösung durch die damit befeuchtete Glaswand nicht mehr roth erscheint, sondern schwach bräunlichgrün.

Die anfängliche rothe Farbe kann man wieder hervorrufen, wenn man nach vollendeter Absorption einige Luftblasen in die Glocke eintreten läßt. Nach einigen Augenblicken tritt die rothe Färbung, welche die Absorption des Sauerstoffs begleitet, wieder auf.

Nach Frankland's Methode wird zur Kalilauge die Pyrogallussäure in Form ihrer concentrirten wässerigen Lösung zugesetzt und die Absorption kann damit in einer Stunde beendet sein. Ich selbst zog das angegebene Verfahren vor, um unnöthige Vermehrung und Verdünnung der Flüssigkeit zu vermeiden, und weil ich wegen des frühen Eintritts der Dämmerung ohnedem oft gezwungen war, die Ablesung des Stickstoffs am nächsten Morgen erst vorzunehmen, so daß eine Beschleunigung keinen Nutzen gebracht hätte.

Stickstoff. Nachdem der Sauerstoff absorbiert ist, misst man die Spannung des zurückgebliebenen Stickstoffs.

Wasserdampf. Bei der Berechnung der Analyse muß der Wasserdampf berücksichtigt werden. Die Luftprobe ist immer bei 0° als mit Wasserdampf gesättigt anzunehmen, da die Athemluft feucht ist. Ueber Kalilauge hat zwar der Wasserdampf eine etwas geringere Spannung als über Wasser, allein die Verminderung ist nach Wüllner's Beobachtungen nicht so bedeutend, daß sie die Menge des Wasserdampfs in der Absorptionsglocke, welche die Temperatur des Arbeitsraumes hat, unter die zur Sättigung bei 0° nöthige Gröfse herabsetzen könnte. Versuche ergaben, daß es durchaus gleichgültig ist, ob man noch besonders Feuchtigkeit in den Mefskolben bringt, oder nicht.

Die Spannung des bei 0° gesättigten Wasserdampfes, 4,6 MM., zieht man bei der Berechnung jeder Messung von der erhaltenen Spannung im Mefskolben ab. Ich gebe ein Beispiel*) für die Berechnung: die Spannungen in MM. Quecksilberhöhe, die Temperaturen in °C. Unter Bar. stehen die Barometerstände, unter App. die Stände im Ablesungsrohr des Apparats, an welchem die Correction für den Nullpunkt schon angebracht ist. Durch Abzug des Standes App. von Bar., nach Reduction des Quecksilbers auf 0°, erhält man die Spannung im Mefskolben feucht, und nach Abzug der Spannung des Wasserdampfes trocken.

		Bar.	Temp.	App.	Temp.	Luftprobe bei 0°.	
						feucht	trocken
I	Ursprüngliches Volumen	718,30	12,5°	209,4	10,0°	507,72—4,6 =	503,12 I
II	Nach Absorption der Kohlensäure	718,10	12,4°	229,9	10,0°	487,08—4,6 =	482,46 II
III	Nach Absorption des Sauerstoffs	715,95	12,0°	311,4	10,0°	403,61—4,6 =	399,01 III

*) Die Analyse wurde am 24. Februar 1874 gemacht.

Man findet nun die Spannung	der Kohlensäure	I — II =	20,66 MM.
" " " " "	des Sauerstoffs	II — III =	83,45 "
" " " " "	" Stickstoffs	III =	399,01 "

und die Summe der drei Spannungen 503,12 ist gleich der Spannung des ursprünglichen Volums.

Aus diesen Spannungen ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Stickstoff	79,308
Sauerstoff	16,586
Kohlensäure	4,106

100,000

Correction für die Einstellung. Es ist schon erwähnt worden, daß bei der Einstellung zur Messung die Absorptionsflüssigkeit in dem Capillarrohre zwischen Absorptionsglocke und Mefskolben nicht bis zum Hahne gelangen darf, sondern daß der Flüssigkeitsfaden etwa 1 CM. vor der Wachsverbindung eingestellt wird. Eine Einstellung, welche über die Wachsverbindung hinausgeht, könnte eine Lösung des Wachses in Kali und dadurch Schmutz sowohl, als Undichtheit der Verbindung herbeiführen. Eine Einstellung näher dem Hahne würde die Gefahr eines gelegentlichen Uebertretens der Kalilösung in den Hahn erhöhen.

Durch die Lage des für die Einstellung gewählten Punktes bleibt ein schädlicher Raum von 5 bis 6 CM. Länge bis zum Hahne, dessen Inhalt der Messung entzogen wird. Man könnte wohl den Fehler durch gröfsere Enge der Capillarröhre noch bedeutend verkleinern, allein da man die Capillarröhre reinigen mufs, so darf sie nicht unter 2 MM. Durchmesser haben. Der Fehler, welcher dabei entsteht, läfst sich übrigens leicht ausgleichen, indem man die Spannung der in dem schädlichen Raume enthaltenen Luftmenge der gefundenen Spannung hinzufügt.

Diese Correction gründet sich auf folgende Betrachtung über die Beschaffenheit des Fehlers.

In dem Augenblicke, in welchem bei der Einstellung der Flüssigkeitsfaden an der Marke des Capillarrohres einhält, besteht Gleichgewicht zwischen dem luftförmigen Inhalte des Mefskolbens und Capillarrohres, und dem äufsern Luftdrucke, ohne Rücksicht auf die Gröfse des zu messenden Inhalts. Dieser steht jedesmal, sobald der Flüssigkeitsfaden an der Marke angekommen ist, unter dem Drucke des Barometerstandes, vermindert um die Höhe h der Quecksilbersäule, welche die Absorptionsglocke bis in das Capillarrohr erfüllt. Diese Höhe soll 13 CM. über dem Spiegel der pneumatischen Wanne betragen.

Durch den Abschlufs des Hahnes wird die in dem schädlichen Raume von der Marke bis zum Hahne, den ich v nennen will, enthaltene Luft von dem Inhalt des Mefskolbens getrennt, ihre Spannung also nicht mitgemessen. Wenn nun bei einer folgenden Messung ein Theil der zu untersuchenden Luft durch Absorption weggenommen ist, so bleibt von dem kleineren Reste jetzt eine eben so grofse Menge in dem Raume v von der Messung ausgeschlossen, als vorher von dem ganzen Volumen. Daraus entsteht eine wenn auch unbedeutende Verschiebung in den relativen Werthen der Resultate, und der Fehler wird um so gröfser je kleiner die angewandten Volumina sind.

Um den Fehler zu corrigiren handelt es sich darum, den Druck zu kennen, welchen die Luftmenge in v bei 0° ausübt, wenn sie auf die Gröfse des Inhaltes des Mefskolbens ausgedehnt wird. Dieser Druck wird gefunden, indem man die Spannung einer beliebigen Menge Luft zuerst mit Ausschlufs des Inhaltes des schädlichen Raumes v misst und dann nach Hinzufügung desselben.

Für die erste Messung läfst man den trockenen Quecksilberfaden bis zur Marke treten, bei der zweiten bis dicht an den Hahn und der Unterschied beider Messungen giebt den

gesuchten Druck der Luftmenge in v. Eine dritte Wiederholung der Messung mit Einstellung bis zur Marke wie zuerst, muß dasselbe Resultat ergeben wie die erste Messung und dient zur Controle. Folgendes Beispiel giebt eine am 28. Februar 1874 vorgenommene Messung :

		Bar.	Temp.	App.	Temp.	Luft im Mefskolben	
						mit v	ohne v
I	Einstellung bis zur Marke	720,1	14,2°	140,2	12,7°		578,45
II	Einstellung bis zum Hahn	720,1	14,2°	141,1	12,7°	577,55	
III	Einstellung bis zur Marke	720,0	14,4°	140,1	12,7°		578,43

Die Druckvermehrung im Mefskolben durch Hinzufügung des Volume v betrug in diesem Falle 0,9 MM.

Man kann die Luftmenge in v für alle Größen der zu messenden Luftproben als gleichbleibend annehmen, da die Aenderungen, welchen sie unterworfen ist, zu vernachlässigen sind, wie wir sehen werden. Diese Aenderungen hängen vom Barometerstand und von der Temperatur des Arbeitsraumes ab und verhalten sich umgekehrt wie die Aenderungen im Volume, welche eine bei mittlerer Temperatur und mittlerem Barometerstand den Raum v erfüllende Luftmenge erfährt.

Wir haben also nur die Volumenveränderungen einer unter bestimmten Umständen gemessenen Luftmenge v in's Auge zu fassen.

Diese unterliegt im Capillarrohr dem Atmosphärendruck, vermindert um die Höhe h. Wenn b den mittleren Barometerstand in München bezeichnet und $h = 13$ CM. ist, dann ist

$$b - h = 716 - 180 = 536 \text{ MM.}$$

Die Temperatur des Arbeitsraumes sei $t = 8^{\circ} \text{ C}$

Das Volumen φ der Luftmenge v ist den Veränderungen unterworfen, welche durch die Barometerschwankungen und den Temperaturwechsel im Arbeitsraume bedingt werden.

Wenn die Temperatur t' und der Barometerstand b' wird, so wird

$$\varphi' = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b - h}{b' - h}$$

α ist der Ausdehnungscoefficient der Luft, 0,00366. Der Barometerstand soll nun zwischen den Grenzen von 700 und 730 MM. wechseln, die Temperatur des Arbeitsraumes zwischen 0° und 16° C. Da die Temperatur und Barometerschwankungen häufig entgegengesetzt sind, so nehme ich als die weitesten Grenzen für die Aenderungen des Volumens φ auf der einen Seite den Barometerstand 730 mit der Temperatur 0° , auf der andern den Barometerstand 700 mit der Temperatur 16° . Im ersten Falle wird

$$\varphi' = 0,95 \varphi$$

im zweiten

$$\varphi'' = 1,06 \varphi.$$

Die Aenderungen des Volums φ bewegen sich also zwischen den Grenzen von -5 und $+6$ pC., und die Menge der in v eingeschlossenen Luft in denselben Grenzen, aber in dem umgekehrten Verhältnisse von $+5$ und -6 pC. In derselben Weise wie die Menge ändert sich auch die Spannung der im Raume v enthaltenen Luftmenge, welche nach Ausdehnung von v auf das Volumen des Meßkolbens 0,9 MM. betrug bei 0° C.

Die Aenderungen im Luftdruck und in der Temperatur erreichen niemals in kurzen Zeiträumen die angenommenen Grenzen und die thatsächlichen Aenderungen in der Gröfse von 0,9 MM. fallen daher aufser Bereich der Meßbarkeit.

Es ergibt sich aus dem Gesagten, dafs wir die Luftmenge v und ihren Druck bei 0° als eine constante Gröfse ansehen dürfen und als die gleiche für jede beliebige Menge einer zu messenden Luftprobe. Der durch den schädlichen Raum v entstehende Fehler würde daher für den betreffenden Apparat

corrigirt werden, indem man bei jeder Messung der gefundenen Spannung die Gröfse 0,9 MM. hinzufügte.

Die Correction mufs für jeden Apparat besonders bestimmt werden.

Die Aenderungen, welche die Einführung der Gröfse 0,9 in den Procentgehalten herbeiführt, bewegen sich in den Hunderttheilen der Procente. Als Beispiel gebe ich die Correction in der oben angeführten Analyse der Athemluft.

	Correction der Spannungen	Zusammensetzung	Corri- girt	Unter- schied
Ursprüngli- ches Volum	$503,12 + 0,9 = 504,02$	Stickstoff 79,308	79,348	+ 0,035
Nach Absorp- tion der Koh- lensäure	$482,46 + 0,9 = 483,36$	Sauerstoff 16,586	16,557	- 0,029
Nach Absorp- tion des Sau- erstoffs	$399,00 + 0,9 = 399,90$	Kohlensäure 4,106	4,099	- 0,007
Summa		100,000	99,999	

Ein ähnlicher schädlicher Raum von geringerer Bedeutung ist in der Durchbohrung des Hahnes zu suchen. Dieser entzieht sich zwar nicht der Messung, allein da der Raum der Durchbohrung durch kleine Tropfen Quecksilber, welche in einem Schenkel bisweilen sitzen bleiben, sowie durch eindringendes Fett von der Schmiere ein wechselnder wird, so kann der hieraus entstehende Fehler nicht berechnet werden. Er ist auch wegen des kleinen Raumes der Durchbohrung so unbedeutend, dafs er gegen die noch bleibenden unvermeidlichen Fehler nicht in's Gewicht fällt.

Die Capillarröhre unterhalb des Mefskolbens bis zum Dorne kann nicht mit Eis umgeben werden und die Temperatur der darin eingeschlossenen Luft ist daher nicht 0°, obgleich sie durch Austausch mit der auf 0° erkalteten des Mefskolbens immer in der Nähe des Nullpunktes erhalten wird. Wenn man die Raumverhältnisse des Capillarrohres mit denen des Mefskolbens vergleicht und die Geringfügigkeit

des möglichen Temperaturunterschieds betrachtet, so ergibt sich, daß der hieraus entstehende Fehler außerhalb der Grenzen der Meßbarkeit liegen wird. Er ist übrigens geeignet, den aus der Bohrung des Hahnes entstehenden Fehler zu compensiren.

Fehlergrenzen. Man hat für gewöhnlich dreierlei Arten von Fehlern veränderlicher Größe anzunehmen: 1. die Fehler aus der Ablesung, 2. die Fehler aus der Temperatur des Quecksilbers, 3. die Fehler aus dem ungleichen Gange des Barometers und des Quecksilberstandes im Ablesungsrohre des Apparates.

1. Die Ablesungen kann man bei Schätzung der Zehnteile eines Millimeters auf $\pm 0,1$ MM. genau annehmen, unter günstigen Umständen können sie genauer sein. Wenn man zwei Instrumente abzulesen hat, kommt bei rascherem Gange des Barometers eine etwas größere Unsicherheit in die Ablesungen, weil man nicht gleichzeitig beide beobachten kann.

2. Die Fehler durch die Temperatur treten besonders hervor, wenn die Temperaturen des Arbeitsraumes rasch wechseln. Es kann in solchen Fällen die Temperatur des Quecksilbers in verschiedenen Theilen des Instrumentes ungleich sein, oder die Erwärmung und Abkühlung der Thermometer und der Instrumente schreiten nicht in gleicher Weise vor. Im Apparat ist die Temperatur des Quecksilbers während der verschiedenen Vorrichtungen kleinen theilweisen Aenderungen unterworfen. Wenn dieser Fehler sich bei jedem Instrumente auf einen halben Grad beläuft, so können die Abweichungen im reducirten Quecksilberstand 0,07 bis 0,09 MM. veranlassen.

3. Es kommt vor, daß bei sehr raschen Aenderungen des Luftdruckes unter Witterungswechsel die Anzeige im Apparate der Anzeige im Barometer vorseilt oder zurückbleibt, daß also z. B. das Barometer unter aufein-

anderfolgenden Ablesungen um 0,4 bis 0,5 MM. sich ändert, während das Quecksilber im Ablesungsrohre den unveränderten Stand einhält oder Veränderungen geringerer Gröfse in gleichem Sinne zeigt. Wenn man dann nicht Zeit hat, die Ausgleichung abzuwarten, ist das Resultat gewöhnlich mit einem gröfseren Fehler behaftet. Kommt es auf die gröfste Genauigkeit an, dann wird man unter solchen Umständen gemachte Beobachtungen ausscheiden.

Bei mäfsig raschen Aenderungen ist der Gang beider Instrumente gewöhnlich der gleiche, oder der Fehler ist weniger bedeutend und gehört unter die gewöhnlichen Beobachtungsfehler. Wegen des raschen täglichen Wechsels in den ersten Nachmittagsstunden sind diese für Ablesungen weniger geeignet.

Menisken. Bei dem Gebrauche des Heberbarometers von gewöhnlicher Weite kann Ungleichheit in den Menisken beider Schenkel bisweilen Verschiedenheiten in den Resultaten veranlassen, welche die gewöhnlichen Beobachtungsfehler überschreiten. Im December 1871 habe ich bei Barometerständen von 719 bis 730 MM. an verschiedenen Tagen 47 Messungen der beiden Menisken verzeichnet. Der Meniskus des längeren Schenkels im luftleeren Raume änderte sich im Ganzen zwischen den Grenzen von 0,8 und 1,3 MM., während die Aenderungen des Meniskus im kürzeren Schenkel in Berührung mit der Luft zwischen 0,6 und 1,8 MM. sich bewegten. Die letzteren waren also von der doppelten Gröfse. Man bemerkte bisweilen, dafs während des Fallens im Laufe eines Tages der untere Meniskus zunahm, während der obere etwas abnahm. Das Verhalten während des Steigens wurde nicht beobachtet, weil in die Zeit von 10 Uhr Morgens bis zum Abend im Winter ein regelmäfsiges Steigen nicht fällt. An Tagen hohen Barometerstandes und geringer Schwankung waren beide Menisken von mittlerer Gröfse,

gleich, oder nur um 0,1 MM. verschieden. Die größten Maße und die bedeutendsten Unterschiede zeigten beide Menisken bei dem niedrigsten Barometerstande. Im Mittel hatten beide dieselbe Größe, fast genau 1 MM.

Die angegebenen Maßverhältnisse können sich in der Weise combiniren, daß Unterschiede in den Menisken zu einer Zeit nicht vorhanden sind, zu einer andern die Größe von 0,5 MM. erreichen, wodurch die Uebereinstimmung der Beobachtungen leiden muß. Bei den wiederholten Ablesungen der Spannung einer gleichen Menge Luft im Meßkolben des Apparats trat dieser Einfluss im Laufe eines oder einiger Tage oder überhaupt so lange der Barometerstand sich nicht bedeutend änderte, nicht hervor, indem solche Beobachtungen in den gewöhnlichen Fehlergrenzen übereinstimmten. Der Einfluss wurde aber bemerklich, wenn Beobachtungen verglichen wurden, welche in Zwischenräumen von mehrtägiger Zeitdauer unter verschiedenen Witterungszuständen gemacht worden waren.

Je weiter der Durchmesser des Barometerrohres, um so weniger werden diese Ungleichheiten fühlbar werden. Aufser dem Meniskus des Barometers kommt auch noch der am Apparate in Betracht, der ebenfalls von wechselnder Größe ist.

Prüfung des Apparates. Zur Prüfung der Bedingungen für genaue Ablesung machte ich lange Zeit hindurch Reihen von Beobachtungen. Die folgenden Ablesungen eines und desselben Volums wurden am 31. December 1871 in einem ungeheizten Zimmer in Reichenhall bei ruhigem Barometerstande gemacht. Das Barometer, welches in demselben Zimmer stand, wurde mit dem Fernrohr abgelesen.

Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Mefskolben
724,5	3,3°	247,9	4,2°	476,37
724,4	3,7°	247,8	4,2°	476,30
724,5	4,1°	247,8	4,2°	476,37
724,2	4,8°	247,5	5,1°	476,32
724,4	5,0°	247,6	5,1°	476,40
724,3	5,1°	247,5	5,3°	476,40
724,6	4,9°	247,8	5,0°	476,40

Das Mittel war 476,37; hier unter den günstigsten Umständen läßt die Gleichmäßigkeit nichts zu wünschen übrig.

Am 1. Januar 1873, nach einer Bestimmung von Athemluft, wurde die Ablesung des Stickstoffvolums im Laufe des Tages oft wiederholt.

Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Mefskolben
727,9	13,8°	333,8	13,9°	396,17
728,0	14,4°	333,9	14,9°	396,15
728,3	14,9°	334,1	15,4°	396,22
728,9	15,5°	334,6	14,0°	396,15
728,1	14,4°	333,8	14,1°	396,30
728,0	14,7°	333,8	14,1°	396,16
727,9	14,9°	333,7	14,3°	396,15
727,4	15,3°	333,2	14,4°	396,15
727,5	15,5°	333,3	15,0°	396,17

Das Mittel ist 396,18.

Die folgende Reihe wurde am 12. December 1872 gemacht. Man bemerkt von der dritten Ablesung an einen ungleichen Gang der Instrumente und größere Abweichung.

Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Mefskolben
713,6	13,2°	387,4	13,0°	325,4
714,1	13,2°	387,9	13,0°	325,4
714,2	13,5°	388,0	13,0°	325,4
714,8	13,2°	388,5	12,9°	325,5
715,1	13,0°	388,7	13,1°	325,7
716,3	13,8°	389,9	12,9°	325,6

Dieselbe Ungleichheit im Gange bei fallendem Barometer würde eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne zur

Folge gehabt haben, die Spannung im Mefskolben würde kleiner erschienen sein. Ich könnte diese Beispiele noch vermehren.

Nehmen wir unter gewöhnlichen Umständen für jede Ablesung einen möglichen grössten Fehler von $\pm 0,1$ MM. an, so könnte für die Verbindung zweier Ablesungen im schlimmsten Falle ein Fehler von $\pm 0,2$ MM. vorkommen. Dieser könnte durch Irrung in der Temperatur des Quecksilbers um noch 0,07 bis 0,09 MM. vergrößert werden, also im Ganzen eine Gröfse von $\pm 0,28$ MM. erreichen.

Zur Analyse der atmosphärischen Luft braucht man unter Anwendung eines Gefäfsbarometers vier Beobachtungen und die Fehler von je zwei Ablesungen können sich zu solchen von der doppelten Gröfse verbinden. War die Spannung des ursprünglichen Volums im Mefskolben 500 MM., so würden unsere Fehlergrenzen in der Berechnung der procentischen Zusammensetzung für jeden Bestandtheil etwa $\pm 0,1$ pC. betragen.

Nach vielen vorausgegangenen Versuchen zur Prüfung des Apparates wurde nun im December 1872 zu den ersten Probebestimmungen geschritten, wozu die Analyse der Luft, nach Bunsen's Vorgang, am Nächsten lag. Es wurden an drei aufeinanderfolgenden Tagen Bestimmungen gemacht. Der damals benutzte Apparat gestattete noch nicht die leichte und sichere Einstellung des Flüssigkeitsfadens wie die seitdem verbesserte Einrichtung, und der Fehler der Einstellung war daher vorher schon für den Stand des Flüssigkeitsfadens in verschiedenen Entfernungen vom Glashahne bestimmt worden. Auch die feinere Einstellung am Dorn war nicht so bequem wie jetzt und es wurden deshalb für jede Bestimmung der Spannung im Mefskolben drei Beobachtungen gemacht, von denen das Mittel genommen wurde. Die Ziffern für die Einstellung bedeuten die Entfernung des Flüssigkeitsfadens vom Hahne in CM. und die Correction dafür in MM. ist beigefügt.

Das ursprüngliche Volum ist nach Abscheidung der Kohlensäure mit Kalilauge gemessen, die Correction für den Nullpunkt der Scala ist bereits angebracht.

18. Decbr. 1872.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Meß- kolben	
Ursprüngliches Volum	720,2	14,5°	82,1	14,8°	636,52	Mittel 636,49 Wasserd. —4,6
	720,1	14,5°	82,0	15,0°	636,52	
	720,1	14,5°	82,1	15,2°	636,48	
Einst. 5,5. Corr. 0,66.						631,89 Corr. +0,66 632,55
Nach Absorption des Sauerstoffs	719,6	13,1°	214,7	13,4°	503,79	Mittel 503,83 Wasserd. —4,6
	719,7	13,8°	214,8	13,8°	503,72	
	719,8	14,4°	214,6	14,5°	503,97	
Einst. 7,0. Corr. 0,84.						499,28 Corr. +0,84 500,07
	Stickstoff		79,037			
	Sauerstoff		20,963			
			100,000			
19. Decbr. 1872.						
Ursprüngliches Volum	719,0	15,5°	130,8	15,5°	586,68	Mittel 586,64 Wasserd. —4,6
	719,0	15,5°	130,8	15,1°	586,68	
	719,0	15,3°	130,8	15,3°	586,66	
Einst. 7,0. Corr. 0,84.						582,04 Corr. +0,84 582,88
Nach Absorption des Sauerstoffs	720,0	12,0°	253,9	11,3°	465,11	Mittel 465,09 Wasserd. —4,6
	720,2	13,3°	254,0	12,1°	465,08	
	720,5	13,5°	254,1	12,4°	465,08	
Einst. 6,5. Corr. 0,78.						460,49 Corr. +0,78 461,27
	Stickstoff		79,135			
	Sauerstoff		20,865			
			100,000			

20. Decbr. 1872.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Meß- kolben.	
Ursprüngliches Volum	720,40	15,3°	142,2	15,2°	576,68	
	720,35	15,3°	142,1	15,3°	576,74	Mittel 576,72
	720,35	15,3°	142,1	15,3°	576,74	Wasserd. —4,6
Einst. 7,0. Corr. 0,84.						572,12
						Corr. +0,84
						572,96
Nach Absorption des Sauerstoffs	721,90	13,1°	264,4	13,6°	456,51	
	722,15	14,1°	264,4	14,6°	456,67	Mittel 456,65
	722,30	14,2°	264,5	15,0°	456,78	Wasserd. —4,6
Einst. 7,0. Corr. 0,84.						452,05
						Corr. +0,84
						452,89
	Stickstoff		79,044			
	Sauerstoff		20,956			
			100,000			

Die folgenden Luftanalysen wurden mit dem verbesserten Apparate an 6 aufeinanderfolgenden Tagen im März 1874 in München gemacht, wo Herr Professor v. Jolly die Güte gehabt hatte, mir einen Arbeitsraum zur Verfügung zu stellen. Zwei davon, am 19. und am 23. März, bei welchen ein rasches Fallen und Steigen des Barometers größere Abweichungen herbeiführte, scheide ich aus und führe sie gesondert an, um die unter solchen Umständen möglichen Abweichungen nach beiden Seiten hin anschaulich zu machen. Die Einstellung war immer die gleiche und die Correction dafür betrug 0,9 MM. Diese Correction sowie der Abzug des Wasserdampfs mit 4,6 MM. sind an den Werthen der letzten Reihe, der corrigirten Spannung, bereits angebracht. Das benutzte Barometer war ein Gefäßsbarometer. Bei allen Bestimmungen wurde die letzte Ablesung des Stickstoffvolums erst am nächsten Morgen vorgenommen.

18. März.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Meß- kolben.	Corr. Spannung
Ursprüngliches Volum	720,3	14,0°	183,8	11,3°	535,50	531,80
Nach Absorption des Sauerstoffs	719,8	12,3°	294,5	12,0°	424,41	420,71
		Stickstoff	79,110			
		Sauerstoff	20,890			
			100,000			
20. März.						
Ursprüngliches Volum	713,1	14,5°	174,2	12,8°	537,50	533,80
Nach Absorption des Sauerstoffs	723,6	12,9°	296,9	12,3°	425,72	422,02
		Stickstoff	79,059			
		Sauerstoff	20,941			
			100,000			
21. März.						
Ursprüngliches Volum	724,0	13,3°	210,4	12,8°	512,38	508,68
Nach Absorption des Sauerstoffs	726,2	11,0°	319,9	12,1°	405,60	401,90
		Stickstoff	79,008			
		Sauerstoff	20,992			
			100,000			
22. März.						
Ursprüngliches Volum	725,4	11,6°	186,2	12,1°	538,14	534,44
Nach Absorption des Sauerstoffs	723,7	13,0°	296,3	12,1°	426,30	422,60
		Stickstoff	79,073			
		Sauerstoff	20,927			
			100,000			

Bei den folgenden Bestimmungen war die Ablesung des ursprünglichen Volums jedesmal ohne Störung erfolgt, allein bei der Ablesung der Spannung des Stickstoffs fiel während der wiederholten Ablesungen am 19. März das Barometer rasch um 0,4 MM. und der Stand im Ablesungsrohr des Apparats blieb zurück. Dadurch mußte die Spannung des Stickstoffs zu hoch ausfallen. Bei der Bestimmung des 23.

März war das Barometer in eben so raschem Steigen begriffen, wodurch der Werth des Stickstoffs zu niedrig ausfiel.

19. März.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Mefs- kolben	Corr. Spannung
Ursprüngliches Volum	719,4	13,4°	197,5	12,5°	520,71	517,01
Nach Absorption des Sauerstoffs	712,5	14,7°	298,2	12,3°	413,14	409,44
		Stickstoff	79,193			
		Sauerstoff	20,807			
			100,000			
23. März.						
Ursprüngliches Volum	728,9	13,3°	224,2	12,1°	498,52	494,82
Nach Absorption des Sauerstoffs	724,4	12,2°	329,1	12,0°	394,47	390,77
		Stickstoff	78,971			
		Sauerstoff	21,029			
			100,000			

Folgende zwei Bestimmungen wurden nach der Frankland'schen Methode gemacht, mit Zusatz der warm gesättigten Lösung von Pyrogallussäure zu der Kalilauge in der Absorptionsglocke. Die Absorption des Sauerstoffs war in einem Falle nach Dreiviertelstunden vollendet, im anderen wurde länger mit der Ablesung gezögert.

30. März.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Mefs- kolben	Corr. Spannung
Ursprüngliches Volum	720,85	17,0°	162,4	12,5°	556,70	553,10
Nach Absorption des Sauerstoffs	720,30	16,3°	278,0	12,9°	440,90	437,20
		Stickstoff	79,059			
		Sauerstoff	20,941			
			100,000			
1. April.						
Ursprüngliches Volum	722,35	13,6°	116,30	12,7°	605,61	601,91
Nach Absorption des Sauerstoffs	722,55	14,0°	241,35	12,7°	480,00	476,30
		Stickstoff	79,133			
		Sauerstoff	20,867			
			100,000			

Es wurden nun auch Probebestimmungen mit Athemluft gemacht, wobei als dritter Bestandtheil die Kohlensäure hinzukam. Die Athemluft wurde in einer gut verschließbaren Flasche über Wasser aufgefangen, so daß nur das an den Wänden anhängende Wasser zurückblieb, und über Nacht stehen gelassen; dann wurden die Proben durch Wasserdruck ausgefüllt. Folgende drei Proben derselben Flasche wurden im März 1873 mit dem alten Apparate in Reichenhall untersucht :

I. 16. März 1873.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Meß- kolben	Corr. Spannung
Ursprüngliches Volum	722,10	16,7°	209,4	16,5°	514,22	510,52
Nach Absorption der Kohlensäure	720,80	16,7°	231,3	16,4°	491,09	487,39
Nach Absorption des Sauerstoffs	721,35	15,7°	308,4	15,7°	414,84	411,14
II. 17. März.						
Ursprüngliches Volum	721,70	16,7°	128,2	16,5°	594,77	592,07
Nach Absorption der Kohlensäure	721,10	16,6°	154,2	15,3°	568,24	564,54
Nach Absorption des Sauerstoffs	718,45	16,2°	239,0	16,0°	481,09	477,39
III. 18. März.						
Ursprüngliches Volum	717,9	17,0°	209,8	17,5°	609,21	605,51
Nach Absorption der Kohlensäure	717,0	17,0°	136,3	16,1°	581,98	578,28
Nach Absorption des Sauerstoffs	709,2	16,4°	218,9	16,0°	491,90	488,20

Die procentische Zusammensetzung ergibt sich daraus wie folgt :

	I.	II.	III.	Mittel
Stickstoff	80,531	80,765	80,625	80,640
Sauerstoff	14,938	14,745	14,878	14,854
Kohlensäure	4,530	4,489	4,497	4,505
	99,999	99,999	100,000	99,999

Im März 1874 wurde eine etwa 15 Liter haltende Flasche auf dieselbe Weise mit Athemluft gefüllt und die Proben nach 24stündigem Stehen herausgenommen. Die Bestimmungen wurden mit dem verbesserten Apparate in München gemacht. Es wurden vier Proben untersucht.

I. 13. März 1874.	Bar.	Temp.	App.	Temp.	Spannung im Meß- kolben	Corr. Spannung
Ursprüngliches Volum	722,5	11,9°	232,7	9,7°	488,72	485,02
Nach Absorption der Kohlensäure	722,5	12,0°	251,85	9,7°	469,58	466,88
Nach Absorption des Sauerstoffs	727,6	10,6°	336,3	9,7°	390,54	386,84
II. 14. März 1874.						
Ursprüngliches Volum	727,7	10,4°	111,0	9,7°	615,58	611,88
Nach Absorption der Kohlensäure	727,3	10,7°	134,1	9,7°	592,09	588,39
Nach Absorption des Sauerstoffs	719,9	10,5°	226,4	9,7°	492,58	488,88
III. 15. März 1874.						
Ursprüngliches Volum	719,7	11,1°	138,2	9,7°	580,36	576,86
Nach Absorption der Kohlensäure	719,6	11,4°	160,6	9,7°	557,86	554,16
Nach Absorption des Sauerstoffs	724,7	11,6°	259,7	9,7°	463,94	460,29
IV. 16. März 1875.						
Ursprüngliches Volum	724,9	12,0°	129,15	10,0°	594,48	590,78
Nach Absorption der Kohlensäure	724,8	12,3°	152,2	10,0°	571,34	567,64
Nach Absorption des Sauerstoffs	727,2	11,2°	250,8	9,9°	475,43	471,73

Danach berechnen sich folgende Procentgehalte :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Stickstoff	79,757	79,897	79,810	79,849	79,828
Sauerstoff	16,296	16,263	16,290	16,232	16,270
Kohlensäure	3,947	3,840	3,900	3,919	3,901
	100,000	100,000	100,000	100,000	99,999

Den Jolly'schen Apparat zur Luftanalyse liefert Herr Karl Berberich, Mechaniker des physikalischen Cabinets der Königl. Universität München; demnächst wird derselbe auch im Stande sein, eine eigens geformte pneumatische Wanne und in diese genau passende kleine Flaschen von 80 bis 90 CC. Inhalt zur Aufnahme der Luftproben beizugeben. Durch diese Einrichtung wird die zweite Quecksilberwanne zum Umfüllen entbehrlich.

Ueber das Pentamethyläthol und seine Derivate;

von *H. A. Butlerow* *).

Die sieben theoretisch möglichen tertiären Heptylalkohole lassen sich durch die folgenden drei allgemeinen Formeln ausdrücken :

Nur eine Substanz, das Triäthylcarbinol von Nahapetian, entspricht der ersten dieser Formeln. Die zweite Formel schließt 2 noch unbekannte Isomerien ein, deren eine das primäre und die andere das secundäre Propyl enthalten würde. Solche tertiäre Alkohole mit drei verschiedenen

*) Als Separatabdruck aus dem Bulletin de l'académie des sciences de St. Pétersbourg vom Verfasser mitgetheilt.