II. Die zur Verbrennung genommenen 0,25 Grm. Substanz lieferten:

38 C.C. Stickstoff bei
748 Mm. Barometerstand und
17° C. Temperatur,

entsprechend 17,554 p.C. Stickstoff, somit 32,600 p.C. Ammoniumoxyd.

Nach diesen gefundenen Resultaten ergibt sich folgende Zusammenstellung unter Zugrundelegung der Formel: $\text{H}_4\text{NO}, 2\text{CO}_2 + \text{HO}$.

Berechnet.		Gefunden.			Mittel.
		I.	II.	III.	
2CO_2	55,696	55,290	55,811	55,640	55,580
H_4NO	32,911	31,940	32,600	—	32,270
HO	11,393	—	—	—	—

XIX.

Ueber eine Methode, die Kohlensäure in der atmosphärischen Luft zu bestimmen.

Von

Dr. **Max Pettenkofer.***)

Bevor ich zur Beschreibung meiner Methode übergehe, muss ich die Gründe angeben, welche mich veranlasst haben, zu den zahlreichen Methoden, die wir von anerkannten Forschern wie Saussure, Brunner, Dumas, Boussin-

*) Bei Mittheilung der Abhandlung des Verf. „Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser“, dies. Journ. LXXXII, 32, war übersehen worden, dass die ausgezeichnete Methode des Verf. zur Kohlensäurebestimmung in der Luft im Journale nicht enthalten ist. Wir lassen dieselbe hier nachträglich ihrem wesentlichen Inhalte nach folgen, wie sie in den Abhandlungen der naturwissenschaftlich-technischen Commission bei der Königl. Bayer. Acad. der Wissensch. in München, 2. Bd., München 1858, enthalten ist.

gault, Watson, Regnault, Hlasiwetz und Gilm und Anderen besitzen, und welche sämmtlich sehr übereinstimmende Resultate ergeben haben, noch eine weitere hinzuzufügen. Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, den Luftwechsel in unseren Wohnräumen einem genaueren Studium zu unterwerfen als es bisher geschehen war. Ich glaube denselben am sichersten darnach bemessen zu können, in welcher Zeit und in welchem Maasse der Kohlensäuregehalt ab- oder zunimmt. Da hierbei aber geringe Zeitintervallen bereits sehr maassgebend sind, so sah ich mich genöthigt, eine Methode der Kohlensäurebestimmung zu construiren, welche erlaubte, den Gehalt einer Zimmerluft an diesem Gase von Viertel- zu Viertel- oder doch jedenfalls von Halb- zu Halbstunde zu bestimmen, d. i. eine Methode, mit der sich viel mehr Versuche anstellen und viel schneller arbeiten liess, als mit allen bekannten, und die jedenfalls so genau war, als die besten der bisherigen. Es ist mir dieses mit Anwendung längst bekannter Mittel vollkommen gelungen, und es ist desshalb nicht die Neuheit, sondern lediglich die Zweckmässigkeit und leichte Ausführbarkeit des Verfahrens, welche auf das Interesse der Gelehrten und der Praktiker Anspruch haben dürften.

Meine Methode beruht wie alle übrigen auf der Absorption der Kohlensäure durch ätzende Alkalien, und setzt wie alle übrigen voraus, dass in der Luft keine andere freie Säure in bestimmbarer Menge zugegen sei. — Sollte eine solche zu entdecken sein, so müsste dieselbe eigens bestimmt werden. Es sind übrigens kaum Umstände denkbar, wo die Voraussetzung sich nicht statthaft erweisen könnte.

Als alkalische Flüssigkeit ziehe ich für den vorliegenden Fall das gewöhnliche Kalkwasser allen übrigen Mitteln vor. Der Gehalt desselben an Aetzkalk ist sehr gering und schwankt nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. Der Kalk sättigt die Säuren zu vollständig neutralen Salzen und bildet mit Kohlensäure eine unlösliche Verbindung, so dass die grössere oder geringere Trübung des Kalkwassers durch eine Luft bereits einen Anhaltspunkt für eine wenn auch nur sehr approximative Schätzung einem geübten Auge

darbieten kann. Der Gehalt eines Kalkwassers an Aetzkalk (CaO) ist mit grosser Leichtigkeit und Schärfe durch Titiren mit einer sehr verdünnten Säure von bekanntem stöchiometrischen Werthe zu ermitteln. Im Grade der Verdünnung der Säure liegt das Mittel, die Empfindlichkeit der Bestimmung bis zu beliebig kleinen Graden auszudehnen. Für meine Zwecke habe ich es genügend gefunden, eine Säure anzuwenden, deren Menge in 1 C.C. Flüssigkeit das stöchiometrische Aequivalent von 1 Milligrm. Kalk repräsentirt. Jede in Wasser lösliche Säure von bekannter Sättigungscapacität ist dazu brauchbar. Ich habe die Oxalsäure mehreren, die ich versuchte, vorgezogen, erstlich weil sie leicht rein zu erhalten ist, dann weil sie ein fester Körper ist, der bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft an Gewicht weder zu- noch abnimmt, und sich desshalb mit Leichtigkeit genau abwägen lässt. Sollte man von der Reinheit der zu verwendenden Oxalsäure nicht völlig überzeugt sein, so lässt sie sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Es ist am bequemsten, reine krystallisirte Säure ($\text{C}_2\text{HO}_4 + 2\text{HO}$) zu verwenden, welcher man durch Stehenlassen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das etwa adhärende Wasser entzieht, wenn sie nicht ganz trocken sein sollte. Von solcher reiner krystallisirter Säure wägt man nun auf einer empfindlichen Wage mit einem justirten Grammengewicht 2,250 Grm. ab, und bringt sie in 1 Liter destillirtes Wasser von $12-16^\circ \text{C}$. Nach erfolgter Auflösung und Mischung ist die Probesäure zum Gebrauche fertig. Es ist nicht gut, sich grössere Mengen für länger als 8 Tage vorrätzig zu bereiten, da die Lösungen stets nach einiger Zeit schimmelig werden. Ich habe das selbst bei so verdünnter Schwefelsäure mehrmals beobachtet. Um sich jeder Zeit schnell eine Probesäure mischen zu können, thut man am besten, sich in kleinen Gläsern die für 1 Liter Wasser abgewogenen Mengen (2,250 Grm.) der festen Säure vorrätzig zu halten. Mit einem genauen Litermaass lässt sich dann innerhalb weniger Minuten die Probesäure fertig herstellen.

Eine Mohr'sche Bürette mit Quetschhahn, deren Theilung circa 50 C.C. umfasst und noch $\frac{1}{4}$ C.C. abzulesen ge-

stattet, wird mit der verdünnten Säure gefüllt, wenn man Kalkwasser auf seinen Gehalt an Aetzkalk untersuchen will. Die Bereitung des Kalkwassers geschieht auf gewöhnliche Weise. Man übergiesst gelöschten Kalk in einer grossen Flasche mit Wasser. Nach dem Sedimentiren giesst man das erste Kalkwasser, welches die etwa im Kalke befindlichen geringen Mengen von Kali oder Natron enthält, weg, und kann diese Operation noch ein paar Mal wiederholen. Wenn aber auch etwas Aetzkali oder Aetznatron neben dem Aetzkalk gelöst ist, so hat das nicht den mindesten Einfluss auf die Genauigkeit der Methode, da die Flüssigkeit nicht dazu bestimmt ist, Kalksalz zu liefern, sondern lediglich eine bekannte Menge Oxalsäure zu neutralisiren. Zu diesem Zwecke können sich alle fixen Alkalien nach Aequivalenten vertreten. Wenn sich das Kalkwasser in der grossen Flasche gesättigt und völlig geklärt hat, so giesst man dasselbe in Flaschen, die etwa $\frac{1}{4}$ Liter fassen, und deren Hals so weit ist, dass man den Körper von Saugpipetten für 30—45 C.C. einbringen kann, und verkorkt sie sorgfältig. In diesem Zustande kann das Kalkwasser Monate lang für den Gebrauch tauglich aufbewahrt werden: es zieht nur allmählich Kohlensäure an. Eine Flasche, welche am 6. December 1857 mit Kalkwasser gefüllt wurde, welches in 30 C.C. $38\frac{1}{2}$ Milligrm. Aetzkalk enthielt, wurde in meinem Arbeitszimmer aufbewahrt und am 9. April 1858 geöffnet. Nach dieser Zeit zeigten 30 C.C. Kalkwasser noch einen Gehalt von $35\frac{1}{2}$ Milligrm. Aetzkalk.

Was nun die wirkliche Bestimmung, der Alkalinität eines Kalkwassers anlangt, so wird sie am besten auf folgende Weise ausgeführt. Man hebt mit einer Saugpipette 30 C.C. Kalkwasser aus, und lässt sie in ein Medicinfläschchen von circa 3 Unzen (90 C.C.) Inhalt fliessen. Aus der Bürette lässt man nun die verdünnte Oxalsäure durch Oeffnen des Quetschhahns in das Kalkwasser fliessen. Um beiläufig die Mengen zu wissen, welche man zusetzen darf, ohne den Punkt der Neutralität zu überschreiten, dient die Erfahrung als Anhaltspunkt, dass in 30 C.C. Kalkwasser durchschnittlich nicht weniger als 34 und nicht mehr als 39 Milligrm. Aetzkalk enthalten sind. Man wird also

32 C.C. Oxalsäure auf einmal zusetzen können, ohne die alkalische Reaction des Kalkwassers aufzuheben. Von diesem Punkte an nähert man sich vorsichtig dem Punkte, wo die alkalische Reaction verschwindet und die saure noch nicht auftritt. Bevor man einen Tropfen zur Reaction aushebt, muss die Flüssigkeit jeder Zeit wohl umgeschüttelt werden.

Sollte der Punkt der Neutralisation durch einen zu grossen Zusatz von Säure überschritten sein, ohne dass man denselben auf $\frac{1}{2}$ C.C. genau angeben könnte, so fügt man neuerdings 10 C.C. Kalkwasser mit einer kleinen Pipette zu, und nähert sich durch allmählichen Zusatz der Säure wieder dem Punkte des Verschwindens der alkalischen Reaction. Einige Uebung lässt an der Intensität der alkalischen Reaction eines Tropfens bald erkennen, ob man noch 2 oder 1 oder $\frac{1}{2}$ C.C. Oxalsäure zusetzen soll. Ein zweiter Versuch lässt, falls man beim ersten nicht die grösste Genauigkeit erzielt zu haben fürchtet, diese sicher erreichen.

Es ist klar, dass die Genauigkeit der ganzen Bestimmung abhängig ist von der Schärfe, mit der sich das Verschwinden der alkalischen Reaction beobachten lässt. Anfangs richtete ich mein Augenmerk auf das Eintreten der sauren Reaction durch Röthung der Lakmustinctur. Das Mittel erwies sich aber so unzuverlässig, dass ich bei Bestimmung des Gehaltes von 30 C.C. ein und desselben Kalkwassers an Alkali auf 2 C.C. Oxalsäurelösung und darüber nicht sicher war. Ich wendete mich deshalb von der Beobachtung des Eintritts der sauren zu der des Verschwindens der alkalischen Reaction. Das Eintauchen kleiner Streifen von Curcmapapier gab mir viel übereinstimmendere Resultate. Dabei fiel mir jedoch auf, dass man von dem Punkte an, wo die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte, bis zu dem Punkte, wo sie auf Lakmuspapier zu reagiren begann, stets noch $4\frac{1}{2}$ —5 C.C. Oxalsäurelösung zusetzen konnte. Dieser todte Gang erschien mir zu verdächtig, um genaue Bestimmungen erwarten zu können. Ich hatte auch den Kalkgehalt von 100 C.C. Kalkwasser durch Fällung mit Oxalsäure und Ueberführung des

Niederschlags in schwefelsauren Kalk auf gewöhnliche Weise bestimmt, und wusste desshalb auch, wie viel Kalk ich mindestens in 30 C.C. Kalkwasser haben musste: es zeigte sich, dass ich mit der Titirmethode stets um 1—2 Milligramm. zu wenig Kalk erhielt. Ich wusste nun, dass das blosses Eintauchen eines Curcumapapierstreifens den Punkt nicht mit Schärfe gab, wo die alkalische Reaction verschwindet. Ich hob nun mittelst eines Glasstabes einen Tropfen aus einem mit Oxalsäure so weit neutralisirten Kalkwasser, dass der eingetauchte Curcumapapierstreifen keine Reaction mehr anzeigte, heraus, und liess ihn auf ein grösseres Stück Curcumapapiers fallen. Dieser Tropfen wurde an seiner Peripherie von dem Papier eingesogen, und zeigte dabei noch einen lebhaft braunen Ring. Das Auflegen eines Tropfens einer alkalischen Flüssigkeit und das Einsaugen durch das Papier ist gleich zu achten einer beträchtlichen Concentrirung derselben. Alle alkalischen Theilchen des Tropfens vertheilen sich lediglich durch seine peripherische Linie ins Papier. Da der Farbstoff der Curcuma, ebenso seine Verbindung mit Kalk, im Wasser fast unlöslich ist, so concentrirt sich die alkalische Wirkung eines Tropfens zuletzt in einer Linie, in der Peripherie, durch welche fast seine ganze Masse gehen muss, ehe sie sich im Papier verbreiten kann. Diese Concentrirung der alkalischen Reaction in der Peripherie eines Tropfens gestattet nun eine hinlänglich scharfe Beobachtung. Wenn man mit dem Zusatz der Oxalsäure zu 30 C.C. Kalkwasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gegangen ist, und giebt zu der neutralisirten Flüssigkeit nur 4—5 Tropfen Kalkwasser, so zeigt ein Tropfen des Gemenges bereits wieder eine sehr sichtbare alkalische Reaction. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass sich die Wirkung eines Zusatzes von $\frac{1}{4}$ C.C. Oxalsäurelösung, mithin $\frac{1}{4}$ Milligramm. Kalk, noch beobachten lässt. Es dürfte unbestreitbar sein, dass man sehr geringe Mengen aller Säuren von bekannter Zusammensetzung durch Neutralisiren mit Kalkwasser bestimmen kann, dessen alkalisches Aequivalent man vorher durch Titrirung mit einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte ermittelt hat. Es

lassen sich für die Ermittlung des grösseren oder geringeren Gehaltes von Weinen, Essigen und von Bier leicht Methoden auf dieser Basis construiren. Da die Reaction sehr empfindlich ist, so verdünnt man namentlich saure Weine und Essige mit einem mehrfachen Volumen von Wasser. Bei den Bieren kann man den Gehalt an Kohlensäure und an anderen Säuren bestimmen, wenn man zwei Versuche macht, wo man bei einem das Getränk durch Kochen von Kohlensäure befreit, und was dabei verdunstet wieder durch Wasser ersetzt. Um was gekochtes Bier weniger Kalk neutralisirt als frisches, das kann man als Kohlensäure annehmen.

Da Kalkwasser die Kohlensäure der Luft mit Begierde absorhirt; so wird sich der Gehalt der letzteren an diesem Gase in einem gemessenen Volumen leicht ermitteln lassen. Bereits vor vielen Jahren hat Watson (dies. Journ. VI, 75) eine ähnliche Methode angewendet, die aber bald in gänzliche Vergessenheit gekommen zu sein scheint. Meines Wissens geschah derselben in neuerer Zeit nirgends Erwähnung, und ich selbst wurde erst darauf aufmerksam, als ich nach Feststellung meiner Methode die Literatur dieses Jahrhunderts über den betreffenden Gegenstand durchging, und fand, dass ich wesentlich eine ähnliche Methode wie Watson angewandt und nur unserem gegenwärtigen Standpunkte entsprechend verbessert und die in ihr liegenden Fehlerquellen vermieden hatte.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft wird nach meiner Erfahrung am besten auf folgende Weise ausgeführt. Zuvörderst waren dafür Anhaltspunkte zu gewinnen, welches Volum Luft zu einer Bestimmung erforderlich ist. Es zeigte sich, dass man je nach dem Gehalte der Luft an Kohlensäure mit verschiedenen Mengen Luft ausreicht. Da in allen der atmosphärischen Luft nicht ganz frei zugänglichen Räumen der Kohlensäuregehalt grösser sein wird, als in dieser, so kann man das Volumen, welches zur Bestimmung der Kohlensäure in der freien Luft ausreicht, als Maximum betrachten. Ich habe gefunden, dass ein Volum von circa 6 Liter Luft hinreichend ist, um Resultate zu erhalten, welche mit den nach unseren bishe-

gen anerkannt besten Methoden vollkommen übereinstimmen. — Mit dem Wachsen des Kohlensäuregehaltes kann das der Untersuchung zu unterwerfende Luftvolumen abnehmen. Wenn für eine Luft von 5 Zehntausendtheilen Kohlensäuregehalt 6 Liter ausreichend sind, so werden für eine Luft von 5 Tausendth, 0,6 Liter hinreichend sein. Ich habe bisher für die Luft stark bewohnter Räume meist Flaschen von 3 Liter Inhalt, und für die freie Luft oder für die Luft sehr wenig bewohnter oder stark ventilirter Räume Flaschen von circa 6 Liter Inhalt benutzt. — Ich wählte dazu Glaskolben oder Wasserflaschen mit einem so weiten Halse, dass eine längliche, 45 C.C. fassende Saugpipette bequem eingeführt werden konnte. Der Rand des Halses wurde horizontal abgeschliffen, und der Inhalt der Flasche bis auf ein Paar C.C. genau durch Füllen mit Wasser ermittelt. Eine Kalibrirung kann man durch Messen, eine andere durch Wägen des Wassers ausführen, wozu eine Wage gehört, welche bei einer Belastung von 6 Kilogrm. noch 1 Grm. sicher anzeigt. Die Anzahl von C.C., welche den Inhalt der Flasche ausdrücken, wird mit Diamant auf die Flasche geschrieben. Diese Zahl kann zugleich als Unterscheidungsmerkmal für mehrere Flaschen dienen, da es kaum vorkommen wird, dass selbst unter 20 Flaschen 2 die gleiche Anzahl von C.C. fassen.

Vor Anwendung zur Kohlensäurebestimmung müssen die Flaschen inwendig ganz trocken sein. Man trocknet sie in einem Sandbade oder auf einem Ofen, und beschleunigt die Verdunstung des Wassers in den so erwärmten Flaschen durch öfteres Einblasen von Luft mittelst eines kleinen Handblasebalges. Die getrockneten Flaschen stellt man an den Platz, wo man die Luft untersuchen will, damit das Glas die Temperatur der zu untersuchenden Luft annehme. Ueber die Flasche stellt man ein Thermometer. Sobald sich die Temperatur constant zeigt, kann man damit beginnen, die Flasche mit Luft zu füllen. Hierzu bedient man sich eines kleinen Handblasebalges, über dessen Ventilöffnung ein Messingrohr vom Durchmesser des Ventils befestigt ist, um die Luft an einer beliebig bestimmten Stelle einsaugen zu können. Die Düse des Blasebalges

verbindet man mit einem Kautschukrohre, und dieses mit einem Glasrohre, welches weiter ist, als die Oeffnung der Düse, und bis auf den Grund der Flasche reicht. Um von der Zerbrechlichkeit des Glases nichts befürchten zu müssen, thut man gut, das Ende des Glasrohres, welches auf dem Grunde der Flasche aufsteht, mit einem kleinen Stück Kautschukrohr zu umgeben. Das Volumen eines Blasebalgstosses muss man beiläufig kennen, um annähernd bemessen zu können, wie viel Luft man durch 10 oder 20 Stösse in die Flasche schafft. Man bläst die Luft unter eine mit Wasser gefüllte graduirte Glocke, welche in einer pneumatischen Wanne steht, und misst mehrmals das Volumen der eingeblasenen Luft. Der Blasebalg, dessen ich mich bediene, fördert nahezu $\frac{1}{2}$ Liter bei jedem Stosse. Wenn ich eine Flasche von 6 Liter Inhalt zu füllen habe, mache ich in der Regel 60 Stösse mit dem Blasebalge, wodurch ich circa 30 Liter oder das 5fache des Inhalts der Flasche in diese treibe. Bei einer Flasche von 3 Liter Inhalt mache ich 30 Stösse.

Sobald man sich auf diese Weise versichert hat, dass alle ursprünglich in der Flasche enthaltene Luft ausgetrieben und durch solche, die man untersuchen will, ersetzt ist, bringt man 45 C.C. Kalkwasser in die Flasche und verschliesst sie luftdicht. Das Kalkwasser saugt man mittelst einer eigens für dieses Volumen verfertigten und genau geaichten Pipette an, hält diese in die Flasche und lässt sie nicht zu hoch über dem Boden der Flasche ausfliessen. Das Kalkwasser verdrängt natürlich sein gleiches Volum Luft, welches in Abzug zu bringen ist. Sollte die Pipette vor dem Aufsaugen des Kalkwassers nicht ganz trocken gewesen sein, so spült man sie zuvor mit dem dazu bestimmten Kalkwasser aus. Der Verschluss der Flaschen oder Kolben geschieht mit eng anschliessenden, übergreifenden Deckeln oder Kappen von vulkanisirtem Kautschuk. Diese können einen Tubulus haben oder nicht.

Haben sie einen Tubulus, so wie man sie gegenwärtig häufig statt der durchbohrten Korke bei Gasentwickelflaschen anwendet, so bleibt während des Aufsetzens der Kappe der Tubulus verschlossen, damit die Luft im Innern

der Flasche mit der äusseren communiciren kann. Sobald die Kappe aber fest sitzt, verschliesst man den Tubulus mit einem massiven Glasstabe oder einer an den Enden zugeschmolzenen Glasröhre, dass sie das Lichte des Tubulus ganz luftdicht ausfüllt. Hat die Kautschukkappe keinen Tubulus, so legt man während des Aufsetzens an den Hals des Kolbens ein kleines rundes Stäbchen, dass es so viel Zwischenraum zwischen Kautschuk und Glas erhalte, um keine Compression der Luft in Folge des Aufsetzens und Anziehens der Kappe eintreten zu lassen. Sobald die Kappe fest sitzt, zieht man das Stäbchen heraus. Man bemerkt nun Thermometer- und Barometerstand, um das in der Flasche eingeschlossene Luftvolum auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reduciren zu können.

Nun bringt man die Flasche in eine fast horizontale Lage und schwenkt sie so, dass das Kalkwasser den grössten Theil der Wandungen des Glases benetzt. — Diese Bewegungen wiederholt man zeitweise, und inzwischen ermittelt man den Gehalt des Kalkwassers an Aetzkalk oder überhaupt dessen alkalisches Aequivalent. — Bei einem grösseren Gehalt der Luft an Kohlensäure als 1 pro Mille, kann man nach einer halben Stunde bereits zur Untersuchung des Kalkwassers in der Flasche schreiten, bei einem Gehalt wie der der atmosphärischen Luft kann man 2 Stunden als Grenze annehmen. Es ist nicht gut, viel länger mit der Untersuchung zu warten, da bei der geringsten Mangelhaftigkeit des Verschlusses eine beständige Vermehrung der Kohlensäure in der Flasche durch Diffusion erfolgt. — Ist aber ein vollständiger Verschluss vorhanden, so erhält man nach 24 Stunden noch dieselben Resultate, wie nach 2 Stunden. Ich habe auch einige Flaschen benutzt, welche mit genau eingeschliffenen Glasstöpseln verschlossen werden, die mit etwas Talg eingerieben sehr gut schliessen. Da aber vulkanisirter Kautschuk gleichfalls sehr dicht schliesst und in der Anwendung viele Bequemlichkeiten darbietet, so ziehe ich diesen Verschluss vor.

Ist die Absorption der Kohlensäure beendet, was man durch fleissiges Schwenken des Kalkwassers beschleunigen

kann, so wird durch Titriren mit der nämlichen Säure, mit welcher man den Gehalt der 30 C.C. frischen Kalkwassers ermittelt hat, auch die Alkalinität von 30 C.C. des zur Absorption der Kohlensäure verwendeten Kalkwassers bestimmt. Zu diesem Behufe giesst man das Kalkwasser aus der Flasche in ein enges Becherglas. Um dasjenige, was an den Wänden etc. hängen bleibt, nicht sammeln zu müssen, wendet man zur Absorption 45 C.C. an, untersucht deren nur 30 und berechnet daraus den Gehalt der übrigen 15 C.C. Man erhält so viel Kalkwasser in das Becherglas, dass man einige C.C. auch zum Ausspülen der 30 C.C. haltenden Pipette verwenden kann. Die in der Luft des Zimmers, wo man die Untersuchung vornimmt, enthaltene Kohlensäure kann das Resultat nicht alteriren, wenn man das Becherglas ruhig stehen lässt, und mit der Pipette die Flüssigkeit vom Grunde des Glases ansaugt. Es kann dann das Wasser höchstens in der obersten Schicht etwas Kohlensäure anziehen, welche aber nicht mehr in die Pipette gesogen wird. Man lässt die 30 C.C. Kalkwasser wie oben in ein Medicinfläschchen laufen, und neutralisirt mit der verdünnten Oxalsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ganz so, wie beim frischen Kalkwasser. Wie viele C.C. Säure man jetzt weniger braucht, so viele Milligrm. Kalk wurden von Kohlensäure neutralisirt. — Da mit 14 Gewichtstheilen Kalk sich genau 11 Gewichtstheile Kohlensäure verbinden, so hat man nun alle Anhaltspunkte zur Berechnung der Kohlensäure in dem in der Flasche eingeschlossenen Luftvolumen. Einige Beispiele werden die ganze Methode, deren Beschreibung viel umständlicher ist, als deren Ausführung, für jeden Chemiker leicht fasslich machen.

1) *Luft aus dem Freien.*

Volumen der Flasche 6140 C.C., mithin nach Abzug der 45 C.C. Kalkwasser 6095.

Temperatur der Luft — 1° C.

Barometerstand 732 Mm.

Volumen der eingeschlossenen Luft auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand reducirt 5891 C.C.

30 C.C. des verwendeten Kalkwassers erforderten 38,7 C.C. Oxalsäurelösung.

30 C.C. Kalkwasser erforderten nach Absorption der Kohlensäure 34,2 C.C. Oxalsäurelösung, mithin um 4,5 C.C. weniger, so dass 4,5 Milligrm. Kalk durch Kohlensäure gesättigt waren. In den nicht untersuchten 15 C.C. des gebrauchten Kalkwassers sind mithin noch ferner 2,2 Milligrm. Kalk durch Kohlensäure neutralisirt worden. In den 5891 C.C. Luft war mithin so viel Kohlensäure, dass sie 6,7 Milligrm. Kalk neutralisirte. Dazu sind 5,3 Milligrm. Kohlensäure erforderlich. 1 Milligrm. Kohlensäure ist in Gasform bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 0,503 C.C., und somit waren in diesem Falle in 5891 C.C. 2,6659 C.C. oder 0,452 pro Mille enthalten.

2) *Luft aus einem schlecht gelüfteten Arbeitszimmer.*

Volumen der Flasche 3430 C.C., nach Abzug von 45 C.C. Kalkwasser 3385 C.C.

Temperatur 17° C.

Barometerstand 709 Mm.

Reducirtes Volumen 2974 C.C.

Gehalt des Kalkwassers: in 30 C.C. 37 Milligrm. Aetzkalk.

Von den zur Absorption der Kohlensäure in die Flasche gebrachten 45 C.C. enthielten darnach 30 C.C. nur noch 27 Milligrm. Aetzkalk. Es sind somit von 37 Milligrm. Aetzkalk in 30 C.C. Kalkwasser 10 Milligrm. durch die Kohlensäure der Luft in der Flasche gesättigt worden. Für die nicht untersuchten 15 C.C. des gebrauchten Kalkwassers kommen desshalb noch 5 Milligrm. Kalk in Rechnung, welche von der Kohlensäure derselben Luft gesättigt worden sind. In dem reducirten Luftvolum von 2974 C.C. war somit so viel Kohlensäure, dass 15 Milligrm. Aetzkalk davon gesättigt wurden. Diese erfordern zur Sättigung 11,7 Milligrm. Kohlensäure, was 5,8851 C.C. entspricht, wonach in 1000 Volumtheilen dieser Luft 1,97 Volumth. Kohlensäure enthalten waren.

Ist der Kohlensäuregehalt einer Luft so bedeutend, dass der in 45 C.C. enthaltene Aetzkalk bis auf sehr wenig

gesättigt wird, so thut man gut, eine zweite Probe zu machen, und entweder das doppelte Volum Kalkwasser, oder nur die Hälfte Luft, d. i. eine in Verhältniss kleinere Flasche zu nehmen. — In jenen Fällen, wo man eine Wiederholung der Beobachtung nicht leicht erwarten kann, füllt man desshalb mehrere Flaschen mit Luft, die man einzeln mit verschiedenen Mengen Kalkwasser versieht. — Als Anhaltunkte kann man sich merken, dass bei Flaschen, die circa 3 Liter fassen, 45 C.C. Kalkwasser genügen bis zu einem Gehalt der Luft von 5 pro Mille Kohlensäure. Für eben so viel Luft genügt die doppelte Menge Kalkwasser von 90 C.C. bis zu einem Kohlensäuregehalt der Luft von $2\frac{1}{2}$ p.C. — Bei doppeltem Volum Luft, d. i. bei nochmals so grossen Flaschen, hat man selbstverständlich das Kalkwasser in gleichem Verhältnisse zu vermehren.

Um zu erfahren, ob die Resultate bei verschiedenem Volum der auf Kohlensäure untersuchten Luft zusammenstimmen oder nicht, wurde eine Flasche von 3425 C.C. und eine andere von 15115 C.C. Inhalt (mithin mehr als vier Mal so gross) mit Zimmerluft gefüllt, In die kleine Flasche wurden 45 C.C., in die grosse 130 C.C. Kalkwasser gebracht. Nach einstündigem fleissigen Schütteln wurde das Kalkwasser aus beiden Flaschen untersucht. Durch die Kohlensäure in der kleinen Flasche, deren reducirtes Volum 3009 C.C. betrug, waren 4,7 Milligrm. Aetzkalk, durch die in der grossen, deren reducirtes Volum 13282 entspricht, 21,7 Milligrm. Aetzkalk neutralisirt worden, wodurch sich der Kohlensäuregehalt aus dem kleinen Volum zu 0,61 pro Mille, und aus dem grösseren Volum zu 0,64 p. M. ergibt.

Obwohl man aus diesem Grad der Uebereinstimmung einen ziemlich sicheren Schluss auf die Genauigkeit und Schärfe der Methode machen könnte, so hielt ich es doch für nothwendig, dieselbe noch weiter zu controliren. In dieser Beziehung war es für mich von grossem Werthe, dass bereits eine Methode vorlag, die wenn auch umständlich, aber auf ihre absolute Genauigkeit controlirt war. Prof. Hlasiwetz in Innsbruck hat sich mit diesem Gegenstande einlässig befasst. Er veranlasste einen seiner Schüler, Dr. v. Gilm, die Methode, welche im Aprilhefte 1857 der

Sitzungsber. der mathemat. naturwissensch. Classe der Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien (Bd. XXIV, p. 279) beschrieben ist, und in ihren Grundzügen von Mohr herrührt, auszuarbeiten und durch bekannte Mengen Kohlensäure in der Luft auf die Genauigkeit ihrer Angaben zu controliren. Es ergab sich, dass die Methode in der That auf grosse Genauigkeit Anspruch machen kann.

Ich stellte nun vergleichende Versuche an.

I.

Nach der Methode von Gilm wurden 25910 C.C. Zimmerluft (auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand reducirt) aspirirt. Es wurden 0,195 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, was 0,037 Grm. Kohlensäure entspricht. Hiernach waren in 1000 Volumtheilen Luft 0,741 Kohlensäure enthalten. Die Aspiration dauerte 5 Stunden.

Nach Abfluss der ersten Hälfte dieser Zeit füllte ich eine Flasche von 6140 C.C. Inhalt mit dieser Zimmerluft. Das reducirte Volum war 5569 C.C. Es wurden 10,5 Milligrm. Aetzkalk neutralisirt, was 8,2 Milligrm. Kohlensäure und 4,1246 C.C. entspricht. Nach meiner Methode ergab sich somit ein Kohlensäuregehalt in 1000 Th. von 0,740.

II.

In einem zweiten Falle ergab die Methode von Gilm 0,633 pro Mille Kohlensäure, während ich nach der meinigen 0,611 erhielt.

III.

In einem dritten Falle, wo die Luft aus dem Freien genommen wurde, ergab die Aspiration 0,409 pro Mille, während meine Methode 0,452 pro Mille Kohlensäure ergab. Hier ist die Differenz etwas grösser, aber sie kann möglicherweise durch einen Wechsel im Kohlensäuregehalt der Luft selbst veranlasst sein, denn nach der Aspirationsmethode erhält man nur den mittleren Kohlensäuregehalt aus einem längeren Zeitraum (5—6 Stunden), während meine Methode denselben gerade zu einer bestimmten Zeit angiebt. Jedenfalls aber ersieht man, dass meine Methode

eben so gute Resultate giebt, wie alle übrigen. Sie hat aber vor allen übrigen den grossen Vortheil der leichten Ausführbarkeit, und dass sie gestattet, die Luft in beliebig kleinen Zeitabschnitten und an beliebigen Stellen ein und desselben Raumes zu untersuchen, z. B. am Fussboden und an der Decke eines Zimmers. Ich hege die volle Ueberzeugung, dass sie sich sogar als meteorologisches Instrument zur regelmässigen Beobachtung des Kohlensäuregehalts der freien Atmosphäre eignen wird. — Es wäre gewiss nicht ohne Interesse, den Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre ein ganzes Jahr hindurch mit täglichen oder selbst halbtäglichen Beobachtungen zu verfolgen. Die Zeit, welche meine Methode zur Ausführung von Seiten eines wissenschaftlichen Experimentators erheischt, kann nicht auf mehr als $\frac{1}{2}$ Stunde angeschlagen werden, alles Uebrige (Reinigen, Trocknen der Flaschen etc.) kann man durch jeden Diener verrichten lassen.

Nachschrift.

In der ausführlichen Beschreibung seines neuen Respirations-Apparates (dies. Journ. LXXXII, 40) in den Abhandl. der Königl. bayer. Akad. der Wissensch., II. Cl., IX. Bd., II. Abth., München 1861, Verlag der Akad.* (auch besonders abgedruckt) theilt Herr Prof. Pettenkofer mit, dass er gegenwärtig mit grossem Vortheil statt des Kalkwassers sich des Barytwassers zur Kohlensäurebestimmung bedient.

Wir lassen die betreffende Stelle, als Nachtrag zu der vorstehenden und der in dies. Journ. LXXXII, 32 abgedruckten Abhandlung über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser, hier folgen:

Titrirung des Barytwassers.

Anfänglich habe ich mich zur Absorption der Kohlensäure des Kalkwassers bedient. Das Kalkwasser kann wegen der geringen Löslichkeit des Kalkhydrats auf 1 C.C. nicht viel mehr als 1 Milligrm. Kohlensäure sättigen, wäh-