

VI. Analyse der atmosphärischen Luft.

§. 274.

Bei der Analyse der atmosphärischen Luft kommen gewöhnlich nur folgende Bestandtheile derselben in Betracht: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Bestimmungen ihres höchst geringen Gehaltes an Ammoniak und anderen Gasen, von denen manche in unendlich kleinen Spuren wohl stets in derselben enthalten sind, kommen nur ausnahmsweise vor.

Es scheint mir nicht im Einklange mit der Tendenz des vorliegenden Werkes, alle die Methoden aufzunehmen, welche bei den ausgezeichneten neueren Arbeiten von Brunner, Bunsen, Dumas und Bous-singault, Regnault und Reiset und Anderen benutzt worden sind, und denen wir die genauere Kenntniss der Zusammensetzung unserer Atmosphäre verdanken. Ich würde denselben nichts hinzuzufügen haben, und es hat somit wenig Zweck, die sie enthaltenden Originalabhandlungen hier nochmals auszuziehen, zumal treffliche Beschreibungen der fraglichen Methoden sowohl im ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose, Bd. II, S. 853, als auch in Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie, Bd. II, Abth. 1, S. 102 ff., im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 2. Aufl. Bd. II, S. 431 ff. und in Bunsen's „gasometrischen Methoden“ enthalten sind.

Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen Methoden zu beschreiben, welche man am besten anwenden wird, wenn atmosphärische Luft im Hinblick auf medicinische oder technische Zwecke analysirt werden soll.

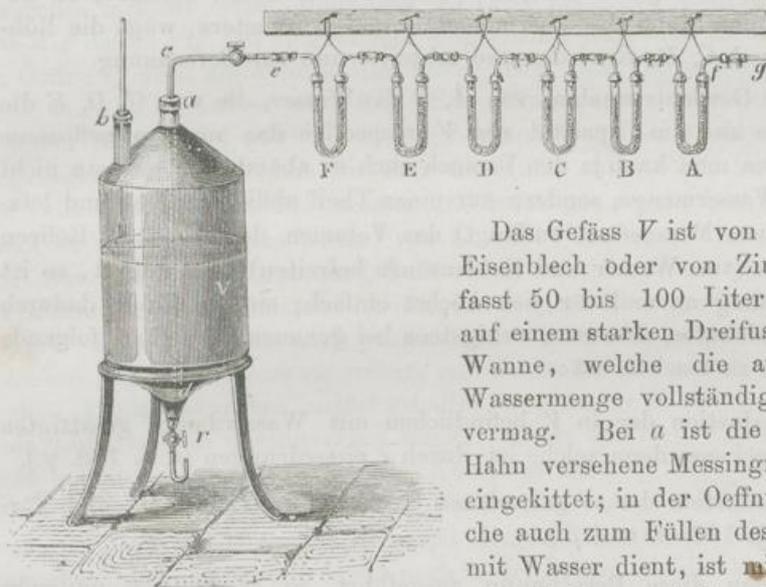
A. Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlensäure.

§. 275.

Man führte früher diese Bestimmungen in der Regel nach der Methode aus, welche Brunner zuerst eingeschlagen hat, d. h. man saugte mittelst eines Aspirators ein abzumessendes Volumen Luft mit hinlänglicher Langsamkeit durch Apparate, welche mit Substanzen gefüllt waren, geeignet den Wasserdampf und die Kohlensäure zurückzuhalten, und bestimmte deren Menge aus der Gewichtszunahme der Apparate.

Fig. 187 stellt einen Aspirator dar, wie er von Regnault empfohlen ist.

Fig. 187.



Das Gefäß *V* ist von verzinktem Eisenblech oder von Zinkblech; es fasst 50 bis 100 Liter und steht auf einem starken Dreifusse in einer Wanne, welche die ausfliessende Wassermenge vollständig zu fassen vermag. Bei *a* ist die mit einem Hahn versehene Messingröhre *c* fest eingekittet; in der Oeffnung *b*, welche auch zum Füllen des Apparates mit Wasser dient, ist mittelst eines mit Wachs getränkten Korkes ein

bis in die Hälfte von *V* ragendes Thermometer luftdicht befestigt.

Die mit einem Hahn versehene Ausflussröhre *r* ist etwas aufwärts gebogen, damit niemals Luft von unten eintreten kann. Die Capacität des ganzen Gefässes ist ein für alle Mal dadurch ermittelt, dass man aus dem ganz gefüllten das Wasser in Messgefässe hat auslaufen lassen. Das Ende der Röhre *c* ist mit der Röhre *F*, ebenso wie die Röhren *A* bis *F* unter einander, durch Kautschukröhren luftdicht verbunden. *A*, *B*, *E* und *F* sind mit kleinen, mit concentrirter reiner Schwefelsäure befeuchteten Glasstückchen angefüllt, *C* und *D* mit feuchtem Kalkhydrate*). Mit *A*

*) Ich habe diese Füllungsweise der Röhren in Betreff des Kalks, entsprechend den ursprünglichen Angaben Brunner's, wieder adoptirt, statt der Kalilauge auf

ist endlich ein langes Rohr verbunden, welches bis zu dem Orte führt, von dem die zu analysirende Luft entnommen werden soll. Die Korke der Röhren sind übersiegelt. Die Röhren *A* und *B* sind bestimmt, der Luft ihre Feuchtigkeit zu entziehen; sie werden zusammen gewogen. Ebenso werden *C*, *D* und *E* zusammen gewogen. *C* und *D* nehmen die Kohlensäure, *E* den Wasserdampf auf, der durch die trockene Luft dem Kalkhydrat entzogen wird. *F* braucht nicht gewogen zu sein; es dient nur, um *E* dagegen zu schützen, dass nicht Wasserdampf aus *V* in die Röhre gelangt.

Nachdem der Aspirator ganz gefüllt ist, verbindet man *c* mit *F* und somit mit dem ganzen Röhrensysteme, und lässt dann durch richtiges Oeffnen des Hahns *r* das Wasser langsam ausfließen. Da sich die Druckhöhe der Wassersäule fortwährend vermindert, so muss man den Hahn von Zeit zu Zeit ein wenig mehr öffnen, damit das Wasser mit annähernd gleicher Geschwindigkeit abflüsse. Hat sich das Gefäss entleert, so bemerkt man den Stand des Thermometers und Barometers, wägt die Röhren *A*, *B* und *C*, *D*, *E* wieder und schreitet nun zur Berechnung.

Da die Gewichtszunahme von *A*, *B* das Wasser, die von *C*, *D*, *E* die Kohlensäure und die Capacität von *V* (respective das aus *V* abgeflossene Wasser, denn man kann ja den Versuch auch so abändern, dass man nicht die ganze Wassermenge, sondern nur einen Theil abfließen lässt und letzteren in einem Messgefässe auffängt) das Volumen der durch die Röhren gestrichenen (von Wasser und Kohlensäure befreiten) Luft angibt, so ist die Berechnung an und für sich höchst einfach; sie wird nur dadurch etwas ausgedehnter, dass man, wenigstens bei genauen Versuchen, folgende Correcturen zu machen hat:

α. Reduction der in *V* befindlichen mit Wasserdampf gesättigten Luft auf trockene; denn solche ist durch *c* eingedrungen (s. §. 198. *γ*).

β. Reduction der so gefundenen trockenen Luft auf 0° C. und Normaldruck (§. 198. *α.* und *β*).

Hat man diese Berechnung ausgeführt, so ergibt sich nunmehr das Gewicht der in *V* eingedrungenen Luft (denn 1000 CC. trockener Luft von 0° C. und Normaldruck wiegen 1,29366 Grm.), und da auch Kohlensäure und Wasser gewogen worden sind, so lässt sich jetzt deren

Bimssteinstücken enthaltenden Röhren, weil, wie Hlasiwetz (Chem. Centralbl. 1856, S. 575) gezeigt hat, die Kalilauge nicht nur Kohlensäure, sondern auch Sauerstoff absorbiert, worauf bekanntlich H. Rose schon früher hingewiesen hatte. Ich ziehe mit Pettenkofer (Sitzungsber. der bayer. Akad. 1862. II. Heft 1. S. 59) als Absorptionsmittel für Wasser die concentrirte Schwefelsäure vor. Die Angabe von Hlasiwetz, dass dieselbe auch Kohlensäure aufnehme, fand ich nicht bestätigt. Chlorcalcium trocknet die Luft nicht ganz vollständig, auch wird aus demselben nach Hlasiwetz eine dem Ozongehalt der Luft entsprechende Spur Chlor weggeführt (a. a. O. S. 517).

Menge
Volum

Da

den Ge

mindest

inhalt

lichst t

bevor r

säure,

Wasser

Z

weit b

a.

tes un

Versuc

cher w

ten Oe

lange,

in eine

ausgez

und v

Theil

neigt

des Ro

geführ

Kölbel

in der

Liter

röhre

Röhre

lensäu

gewas

ter be

sung

des e

1 Aeq

zu ers

Fällu

Baryt

innere

Spalte

zu las

Menge in Gewichtsprocenten, oder, wenn man sämtliche Gewichte auf Volumina berechnet, auch in Volumprocenten ausdrücken.

Da Gewicht und Volumen der Absorptionsapparate im Verhältniss zu den Gewichtszunahmen, welche sie erfahren, gross sind, so muss man mindestens 25,000 CC. Luft hindurchsaugen, auch beim Wägen den Luftinhalt des Gehäuses der Wage durch grössere Chlorcalciummengen möglichst trocken erhalten und die Apparate erst längere Zeit daselbst lassen, bevor man wägt. Im anderen Falle entstehen, namentlich bei der Kohlensäure, deren Menge im Durchschnitt 10 Mal geringer ist als die des Wasserdampfes, bedeutende Fehler, vergl. Hlasiwetz (a. a. O.).

Zur genaueren Bestimmung der Kohlensäure eignet sich daher weit besser eine der beiden folgenden Methoden.

a. Von Fr. Mohr vorgeschlagenes, von H. v. Gilm*) angewandtes und genau geprüftes Verfahren. Der Letztere saugte bei seinen Versuchen mittelst eines mindestens 30 Liter fassenden Aspirators, welcher wie der in Fig. 187 abgebildete eingerichtet war, aber in einer dritten Oeffnung noch ein kleines Manometer trug, Luft durch eine 1 Meter lange, etwa 15 Millimeter weite Glasröhre. Dieselbe war am unteren Ende in einem Winkel von 140° bis 150° gebogen, oben in eine dünne Röhre ausgezogen. Man füllte sie bis über die Hälfte mit groben Glasstücken und vollkommen klarem Barytwasser und befestigte sie so, dass der lange Theil des Rohres in einem Winkel von 8° bis 10° zu der Horizontalen geneigt war. Die zu untersuchende Luft wurde am nicht ausgezogenen Ende des Rohres durch eine mittelst eines Korks eingesetzte enge Glasröhre eingeführt. Zwischen dieser Absorptionsröhre und dem Aspirator waren zwei Kölbchen mit Barytwasser eingefügt, zur Controle, dass alle Kohlensäure in dem Absorptionsrohre zurückgehalten worden. — Nachdem etwa 60 Liter Luft langsam durchgesogen waren, wurde der in der Absorptionsröhre gebildete kohlensaure Baryt bei Abschluss der Luft abfiltrirt, und die Röhre wie der Filterinhalt zuerst mit destillirtem Wasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt war, dann mit ausgekochtem reinem Wasser ausgewaschen. Schliesslich wurde der noch in der Röhre, wie der auf dem Filter befindliche kohlensaure Baryt in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, das Chlor des entstandenen Chlorbaryums nach §. 141. b. α . bestimmt und für je 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung gebracht. — Wie leicht zu ersehen, kann man auch den Barytgehalt der salzsauren Lösung durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmen. — Zum Abfiltriren des kohlensauren Baryts bediente sich v. Gilm eines Doppeltrichters (Fig. 188 a. f. S.); der innere Kork hat ausser der Bohrung für den Trichter noch eine seitliche Spalte, um die Luft des äusseren Trichters und der Flasche communiciren zu lassen.

*) Chem. Centralbl. 1857. S. 760.

Da bei der beschriebenen Absorptions-Vorrichtung die Luft eine Flüssigkeitssäule durchbrechen muss, so ist das Manometer zur Feststellung des

Fig. 188.



wahren Luftvolumens erforderlich, sein Stand wird von dem herrschenden Barometerstande abgezogen.

Fr. Mohr*) empfiehlt als Absorptionsflüssigkeit jetzt eine Auflösung von Baryt in Kalilauge. Um sie zu bereiten, bringt man Barytkrystalle in schwache Kalilauge, löst durch Erwärmen und filtrirt von dem stets entstehenden geringen Niederschlage von kohlen saurem Baryt ab. Das klare Filtrat ist somit schon mit kohlen saurem Baryt gesättigt; auch lässt Mohr jetzt keine Glasstücke mehr in die Röhre bringen.

Diese Methode lieferte bei den von Gilm'schen Versuchen sehr übereinstimmende Resultate.

Nichtsdestoweniger ist die Methode mit einer Fehlerquelle behaftet. Filtrirt man nämlich klares Barytwasser bei möglichst vollständigem Luftabschluss durch ein Filter und wäscht mit Wasser aus, bis im Filtrat kein Baryt mehr nachweisbar ist, giesst dann verdünnte Salzsäure auf das Filter und verdampft das so erhaltene Filtrat, so erhält man eine geringe Menge Chlorbaryum, entsprechend der kleinen Menge Baryt, welche das Papierfilter zurückgehalten hatte. Bekanntlich hat schon Al. Müller auf die Fähigkeit des Filtrirpapiers Baryt zu binden aufmerksam gemacht**).

b. Verfahren von M. Pettenkofer***).

α. Grundlage und Erfordernisse. Das Pettenkofer'sche Verfahren besteht darin, dass man auf eine bestimmte Menge Barytwasser, dessen Stärke durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte bestimmt ist, ein bekanntes Volumen Luft in der Weise wirken lässt, dass deren Kohlensäure vollständig von dem Baryt gebunden wird. Man giesst alsdann das Barytwasser in einen Cylinder aus, lässt es bei Luftabschluss absitzen, nimmt einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit heraus und bestimmt wieder ihren Gehalt an gelöstem Baryt. Berechnet man denselben vom Theil aufs Ganze, so ist die Differenz der Oxalsäure, welche man zu gleichen Mengen Barytwasser vor und nach der Einwirkung der Kohlensäure gebraucht hat, der Ausdruck für die an den Baryt getretene, also für die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Zur Absorption grösserer Kohlensäuremengen stellt man sich ein Barytwasser dar, welches im Liter 21 Grm. krystallisirtes Barythydrat †)

*) Lehrbuch der Titrirmethode, zweite Aufl. Seite 446.

**) Journ. für prakt. Chem. 83. 384.

***) Abhandl. der naturw. u. techn. Commission der k. bayer. Akad. der Wiss. II. 1. — Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Suppl.-Bd. pag. 1.

†) Das zur Darstellung des Barytwassers zu verwendende Barythydrat darf keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten; die geringsten Mengen davon

enthält, — zur Absorption geringerer Kohlensäuremengen dient ein schwächeres im Liter nur etwa 7 Grm. Barythydrat enthaltendes. Von dem stärkeren entspricht 1 CC. etwa 3 Milligrammen Kohlensäure, von dem schwächeren 1 Milligramm. — Die Barytwasser werden in der S. 789 abgebildeten Flasche aufbewahrt. Die Röhren *b* und *c* enthalten Kalilauge auf Bimssteinstücken, die Flasche *d* kann wegbleiben.

Die zur Titrirung des Barytwassers dienende Oxalsäurelösung enthalte 2,8636 Grm. reine, weder verwittrte noch feuchte krystallisirte Oxalsäure*) im Liter. 1 CC. dieser Lösung entspricht 1 Milligramm Kohlensäure. Weiss man daher die Zahl der Cubikcentimeter Oxalsäurelösung, welche zum Neutralisiren eines Barytwassers erforderlich sind, so weiss man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte. — Zur Feststellung der Beziehung zwischen Barytwasser und Oxalsäurelösung bringt man 30 CC. des ersteren in ein Glaskölbchen und lässt aus einer Quetschhahnbürette mit Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäurelösung allmählich zufließen. Die Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit geschüttelt, nachdem man die Mündung des Kölbchens mit dem Daumen verschlossen hat. Als Endreaction benutzt man das Verschwinden der alkalischen Reaction auf empfindlichem Curcumapapier**). Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäurelösung auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. War man genöthigt, bei einer ersten Probe zu viele Tropfen zum Behufe der Prüfung herauszunehmen, so betrachtet man das Resultat nur als annäherndes, setzt bei einem zweiten Versuche die Oxalsäuremenge gleich bis auf 1 oder $\frac{1}{2}$ CC. zu und fängt erst dann an mit Cur-

machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen. Sobald deshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist (und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist) — reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit in Einem fort alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures, die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures verwandelt. — Um ein Barytwasser auf Aetzkali zu prüfen, ermittelt man den Gehalt desselben an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas gefällten reinen kohlensauren Baryt zugesetzt hat. Erfordert die zweite Probe mehr Oxalsäure als die erste, so ist ätzendes Alkali vorhanden. Einem solchen Barytwasser muss man, um es anwenden zu können, etwas Chlorbaryum zusetzen.

*) Dieselbe wird vollkommen rein erhalten durch Zersetzung oxalsauren Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure. In Betreff des Trocknens vergl. S. 111.

***) Dasselbe ist aus kalkfreiem, ungeleimtem schwedischem Filtrirpapier und mit aus säurefreiem Weingeist dargestellter Curcumatinctur zu bereiten. Man trocknet es in einem dunklen Raum und hebt es gegen Licht geschützt auf. Es sei citronengelb.

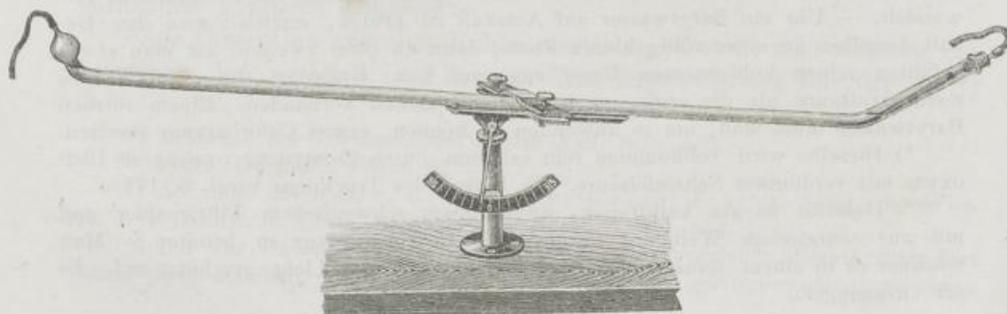
cumapapier zu prüfen. Zwei Proben stimmen bei dieser Vorsicht stets auf $\frac{1}{10}$ CC. überein. Bei der Empfindlichkeit der Reaction sind alle fremdartige alkalische Stoffe (Aschenstäubchen, Tabackrauch etc.) sorgfältig zu vermeiden.

β. Ausführung. Auf der eben genannten Grundlage lässt sich die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in verschiedener Weise ausführen.

aa. Man füllt eine trockne Flasche mit gut eingeschlifftem Glasstöpsel von etwa 6 Liter Inhalt (deren Capacität genau bestimmt ist) mittelst eines Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft, setzt 45 CC. des verdünnten, im Betreff seines Gehaltes genau bekannten Barytwassers hinzu und schwenkt die Flasche ohne heftiges Schütteln zuweilen so, dass das Barytwasser sich auf den Wandungen ausbreitet. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst jetzt das trübe Barytwasser in einen Cylinder, lässt es bei gutem Verschluss sich absetzen, nimmt 30 CC. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus, titrirt mit Oxalsäurelösung, multiplicirt das verbrauchte Volumen derselben mit 1,5 (weil man von den ursprünglichen 45 CC. nur 30 CC. zu diesem Versuche genommen hat), zieht die so gefundene Zahl von der bei Titrirung von 45 CC. des frischen Barytwassers enthaltenen ab und erfährt aus der Differenz die Menge des in kohlensauren Baryt übergegangenen Baryts, folglich die Menge der Kohlensäure. Ist die Luft ganz ungewöhnlich reich an Kohlensäure, so bedient man sich des concentrirteren Barytwassers.

bb. Man leitet auf eine geeignete Art ein zu messendes Volumen der zu untersuchenden Luft durch eine Röhre oder durch zwei Röhren, welche gemessene Mengen des titrirten Barytwassers enthalten und beendet den Versuch in der in aa. beschriebenen Weise. — In der Regel wird man sich zum Durchleiten eines bestimmten Luftvolumens eines Aspirators (S. 901) bedienen; Pettenkofer trieb bei seinen Versuchen mit dem Respirationsapparat die Luft mittelst kleiner Quecksilberpumpen erst durch die Röhren, dann durch kleine Compteurs, um die Luftmengen zu messen. Die Form und Aufstellungsweise der Röhren ergibt sich aus Fig. 189. Er wandte zwei solcher Röhren an; die erste war 1 Meter,

Fig. 189



die zw
mit den
mit Kau
durch Z
constant
nen Lu
chenden
sich mi
grössere
eine bes

B
Im
schlag
der Luf
Da
gemach
mächtig

1.
starke
Theil d
Letzter
S. 592)

2.
demsel
licher C
Fig.

selben
und lie
ab. W
schwun

*)

die zweite 0,3 Meter lang mit Barytwasser gefüllt, und zwar jene meist mit dem stärkeren, diese mit dem schwächeren. Die Röhren liegen in mit Kautschuk und Kork gefütterten messingenen Haltern und können durch Zeiger, Gradbogen und Stellschrauben in einer gewissen Schräge constant erhalten werden. Man wählt die Schräge so, dass die einzelnen Luftblasen, welche durch den bis über die Biegung des Rohres reichenden engen Schlauch an dem kurzen Schenkel des Rohres eintreten, sich mit der erforderlichen Geschwindigkeit fortbewegen, ohne sich zu grösseren Blasen zu vereinigen. Durch die Bewegung der Gasblasen wird eine beständige Mischung des Barytwassers erzielt.

B. Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs.

§. 276.

Im Hinblick auf das oben Gesagte nehme ich von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft hier nur eine einzige und zwar das Verfahren von v. Liebig*) auf.

Dasselbe gründet sich auf die von Chevreul und von Döbereiner gemachte Beobachtung, dass Pyrogallussäure in alkalischen Lösungen ein mächtiges Bestreben hat, Sauerstoff zu absorbiren.

1. Man füllt eine 30 CC. fassende, in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ CC. getheilte starke Messröhre zu $\frac{2}{3}$ mit der zu untersuchenden Luft. Der übrige Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt und durch solches gesperrt. Letzteres befindet sich in einem hohen oben erweiterten Cylinder (Fig. 124, S. 592).

2. Man misst das abgeschlossene Luftvolumen (§. 12). — Soll in demselben die Kohlensäure bestimmt werden, was nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit geschehen kann, wenn die Quantität derselben einige

Fig. 190. Procente beträgt, so trocknet man zunächst die Luft durch



eine eingebrachte Chlorcalciumkugel (§. 16) und misst erst dann. Soll die Kohlensäure nicht bestimmt werden, so bleibt diese Operation weg. — Man bringt nun mit Hülfe einer Pipette mit aufwärts gekrümmter Spitze (Fig. 190) $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{50}$ des Volumens der Luft Kalilauge von 1,4 specif. Gewicht (1 Thl. trockenes Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser) in die Messröhre, vertheilt durch rasches Auf- und Niederbewegen derselben die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre (Seite 592) und liest, wenn keine Raumverminderung mehr erfolgt, die Volumabnahme ab. War die Luft vorher durch Chlorcalcium getrocknet, so gibt das verschwundene Luftvolumen die Kohlensäuremenge in der Luft an, im ande-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 107.

ren Falle deswegen nicht, weil die starke Kalilauge Wasserdampf absorbiert.

3. Nachdem die Kohlensäure entfernt ist, bringt man in dieselbe Röhre, mittelst einer zweiten ähnlichen Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält*), und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge. Man verfährt wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Messröhre zu verbreiten, und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickstoffes.

4. Durch die Mischung der Pyrogallussäure-Lösung mit der Kalilauge wird diese verdünnt, und es entsteht ein Fehler durch die Veränderung ihrer Tension; aber derselbe ist so klein, dass er ohne bestimmbaren Einfluss auf das Resultat ist. Er lässt sich übrigens leicht beseitigen, wenn man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat in die Röhre bringt.

5. Eine Ungenauigkeit geht ferner bei dem beschriebenen Verfahren daraus hervor, dass, wegen der Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Messröhre, die Gasvolumina nicht absolut genau abgelesen werden können. Bei vergleichenden Analysen lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquelle ziemlich vollständig beseitigen, wenn man nahezu gleiche Luftvolumina der Analyse unterwirft**).

6. Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate der beschriebenen Methode ist trotz der genannten kleinen Fehlerquellen in hohem Grade befriedigend. Bei elf Analysen, welche v. Liebig angeführt hat, sind die grössten Differenzen im Sauerstoffgehalt 20,75 bis 21,03. Die angeführten Zahlen drücken das Resultat aus wie es gefunden wurde, ohne alle Correctionen.

*) Eine besonders vortheilhafte Methode zur Darstellung der Pyrogallussäure hat v. Liebig angegeben. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 47.)

***) Es ist bereits Seite 700 angeführt worden, dass Bunsen die Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffes in der Weise angewendet, dass er eine Papiermachékugel mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali tränkt und diese, befestigt an einem Platindraht, in das Gasgemenge einschiebt. Durch diese Art der Anwendung wird die in 5. genannte Fehlerquelle beseitigt.