

ÜBER EINE METHODE  
DIE  
K O H L E N S Ä U R E  
IN DER ATMOSPHERISCHEN LUFT  
ZU BESTIMMEN.  
VON  
**Dr. MAX PETTENKOFER.**

LEBENS- UND TATHANDLUNGEN

DES

KÖNIGS VON SAARLÖS

IN DER VERGLEICHENDE HISTORIE

DER KUNST

VON H. W. PETERSEN

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, Boussingault, 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 glaubte denselben am sichersten darnach bemessen zu können, in welcher Zeit und in welchem Maasse der Kohlensäuregehalt in Zimmern ab- oder zunimmt. Da hiebei 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 sey. — Sollte eine solche zu entdecken seyn, 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 ( $\text{CaO}$ ) 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 Cubikcentimeter Flüssigkeit das stöchiometrische Aequivalent von 1 Milligramm 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 deshalb mit Leichtigkeit genau abwägen lässt. Sollte man von der Reinheit der zu verwendenden Oxalsäure nicht völlig überzeugt seyn, so lässt sie sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein

erhalten. Es ist am bequemsten, reine krystallisirte Säure ( $C_2HO_4 + 2HO$ ) zu verwenden, welcher man durch Stehenlassen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das etwa adhärende Wasser entzieht, wenn sie nicht ganz trocken seyn sollte. Von solcher reiner krystallisirter Säure wägt man nun auf einer empfindlichen Wage mit einem justirten Grammengewicht<sup>1</sup> 2,250 Grammen ab, und bringt sie in 1 Liter destillirtes Wasser von 12 bis 16° 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 schimmlig werden. Ich habe das selbst bei so verdünnter Schwefelsäure mehrmals beobachtet. Um sich jederzeit schnell eine Probesäure mischen zu können, thut man am besten, sich in kleinen Gläsern die für 1 Liter Wasser abgewogenen Mengen (2,25 Gramm) der festen Säure vorrätzig zu halten. Mit einem genauen Litermass lässt sich dann innerhalb weniger Minuten die Probesäure fertig herstellen.

Eine Mohr'sche Bürette mit Quetschhahn, deren Theilung circa 50 Kubikcentimeter umfasst und noch  $\frac{1}{4}$  Kubikcentimeter abzulesen gestattet, 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,

<sup>1</sup> In diesem Falle genügt nicht wie in so vielen andern die blosser Uebereinstimmung der Gewichtsabtheilungen unter sich, sondern es muss eine Uebereinstimmung mit dem Normalkilogramm erlangt werden, da zuletzt aus dem verwendeten Gewichte das Volumen berechnet werden muss.



und kann diese Operation noch ein paarmal wiederholen. Wenn aber auch etwas Aetzkali oder Aetznatron neben dem Aetzkalke 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 bis 45 Kubikcentimeter einbringen kann, und verkorkt sie sorgfältig. In diesem Zustande kann das Kalkwasser Monate lang für den Gebrauch tauglich aufbewahrt werden: es zieht nur sehr allmähig Kohlensäure an. Eine Flasche, welche am 6. December 1857 mit Kalkwasser gefüllt wurde, welches in 30 Kubikcentimetern  $38\frac{1}{2}$  Milligramme Aetzkalk enthielt, wurde in meinem Arbeitszimmer aufbewahrt und am 9. April 1858 geöffnet. Nach dieser Zeit zeigten 30 Grammen Kalkwasser noch einen Gehalt von  $35\frac{1}{2}$  Milligrammen 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 Kubikcentimeter Kalkwasser aus, und lässt sie in ein Medicinfläschchen von circa 3 Unzen (90 cub. cent.) Inhalt fliessen. Aus der Bürette lässt man nun die verdünnte Oxalsäure durch Oeffnen des Quetschhahnes 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 Kubikcentimetern Kalkwasser durchschnittlich nicht weniger als 34 und nicht mehr als 39 Milligramme Aetzkalk enthalten sind. Man wird also 32 Kubikcentimeter 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 Reaktion verschwindet und die saure noch nicht auftritt. Bevor man einen Tropfen zur Reaktion aushebt, muss die Flüssigkeit jederzeit wohl umgeschüttelt werden.

Sollte der Punkt der Neutralisation durch einen zu grossen Zusatz von Säure überschritten seyn, ohne dass man denselben auf  $\frac{1}{2}$  Kubikcentimeter genau angeben könnte, so fügt man neuerdings 10 Kubikcentimeter Kalkwasser mit einer kleinen Pipette zu, und nähert sich durch allmählichen Zusatz der Säure wieder dem Punkte des Verschwindens der alkalischen Reaktion. Einige Uebung lässt an der Intensität der alkalischen Reaktion eines Tropfens bald erkennen, ob man noch 2 oder 1 oder  $\frac{1}{2}$  Kubikcentimeter 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 Reaktion beobachten lässt. Anfangs richtete ich mein Augenmerk auf das Eintreten der sauren Reaktion durch Röthung der Lacmustinktur. Das Mittel erwies sich aber so unzuverlässig, dass ich bei Bestimmung des Gehaltes von 30 Kubikcentimetern ein und desselben Kalkwassers an Alkali auf 2 Kubikcentimeter Oxalsäurelösung und darüber nicht sicher war. Ich wendete mich deshalb von der Beobachtung des Eintritts der sauren zu der des Verschwindens der alkalischen Reaktion. Das Eintauchen kleiner Streifen von Curcumapapier gab mir viel übereinstimmendere Resultate. Dabei fiel mir jedoch auf, dass man von dem Punkte an, wo die Flüssigkeit auf Curcumapapier bereits nicht mehr alkalisch reagierte, bis zu dem Punkte, wo sie auf Lacmuspapier zu reagiren begann, stets noch  $4\frac{1}{2}$  bis 5 Kubikcentimeter Oxalsäurelösung zusetzen

konnte. Dieser todte Gang erschien mir zu verdächtig, um genaue Bestimmungen erwarten zu können. Ich hatte auch den Kalkgehalt von 100 Kubikcentimetern 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 Kubikcentimetern Kalkwasser haben musste: es zeigte sich, dass ich mit der Titirmethode stets um 1 bis 2 Milligramme zu wenig Kalk erhielt. Ich wusste nun, dass das bloss Eintauchen eines Curcumapapierstreifens den Punkt nicht mit Schärfe gab, wo die alkalische Reaktion verschwindet. Ich hob nun mittels eines Glasstabes einen Tropfen aus einem mit Oxalsäure soweit neutralisirten Kalkwasser, dass der eingetauchte Curcumapapierstreifen keine Reaktion mehr anzeigte, heraus, und liess ihn auf ein grösseres Stück desselben 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 verbreiten 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 Papiere verbreiten kann. Diese Concentrirung der alkalischen Reaktion in der Peripherie eines Tropfens gestattet nun eine hinlänglich scharfe Beobachtung. Wenn man mit dem Zusatz der Oxalsäure zu 30 Cubikcentimetern Kalkwasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gegangen ist, und gibt zu der neutralisirten Flüssigkeit nur 4 bis 5 Tropfen Kalkwasser, so zeigt ein Tropfen des



Gemenges bereits wieder eine sehr sichtbare alkalische Reaktion. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so gross, dass sich die Wirkung eines Zusatzes von  $\frac{1}{4}$  Cubikcentimeter Oxalsäurelösung, mithin  $\frac{1}{4}$  Milligramm Kalk, noch beobachten lässt.

Es dürfte unbestreitbar seyn, dass man sehr geringe Mengen aller Säuren von bekannter Zusammensetzung durch Neutralisiren mit Kalkwasser bestimmen kann, dessen alkalisches Aequivalent man vorher durch Titirung 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 Reaktion sehr empfindlich ist, so verdünnt man namentlich saure Weine und Essige mit einem mehrfachen Volum 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 (Erdmann und Schweizer's Journal für praktische Chemie Bd. VI. S. 75) eine ähnliche Methode angewendet, die aber bald in gänzliche Vergessenheit gekommen zu seyn scheint. Meines Wissens geschah derselben in neuerer Zeit nirgend 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 Volumen 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 seyn 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 Volumen von circa 6 Liter Luft hinreichend ist, um Resultate zu erhalten, welche mit denen nach unsern bisherigen 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 Tausendtheilen 0,6 Liter hinreichend seyn. 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 benützt. — Ich wählte dazu Glaskolben oder Wasserflaschen mit einem so weiten Halse, dass eine längliche, 45 Cubikcentimeter fassende Saugpipette bequem eingeführt werden konnte. Der Rand des Halses wurde horizontal abgeschliffen, und der Inhalt der Flasche bis auf ein paar Cubikcentimeter 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 Kilogrammen noch einen Gramm sicher angibt. Die Anzahl von Cubikcentimetern, welche den Inhalt der Flasche ausdrücken, wird mit Diamant auf die Flasche geschrieben. Diese Zahl kann zugleich als Unterscheidungs-

merkmal für mehrere Flaschen dienen, da es kaum vorkommen wird, dass selbst unter 20 Flaschen 2 die gleiche Anzahl von Cubikcentimetern fassen.

Vor Anwendung zur Kohlensäurebestimmung müssen die Flaschen inwendig ganz trocken seyn. 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. Neben die Flasche stellt man ein Thermometer. Sobald sich die Temperatur constant zeigt, kann man damit beginnen, die Flasche mit Luft zu füllen. Hiezu bedient man sich eines kleinen Handblasebalges, über dessen Ventilöffnung ein Messingrohr vom Durchmesser des Ventiles befestigt ist, so wie es die beigegebene Zeichnung zeigt, um die Luft an einer beliebig bestimmten Stelle einsaugen zu können. Die Düse des Blasbalges 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 Blasbalgstosses 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 Volum der eingeblasenen Luft. Der Blasbalg, 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 Blasballe, wodurch ich circa 30 Liter oder das Fünffache des Inhaltes 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 Cubikcentimeter Kalkwasser in die Flasche und verschliesst sie luftdicht. Das Kalkwasser saugt man mittelst einer eigens für dieses Volum verfertigten und genau geeichten 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 seyn, so spült man sie zuvor mit dem dazu bestimmten Kalkwasser etwas 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 Gasentwicklungsflaschen anwendet, so bleibt während des Aufsetzens der Kappe der Tubulus unverschlossen, damit die Luft im Innern der Flasche mit der äussern 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<sup>o</sup> und 760 Millimeter 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 grössern 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 Gränze 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 benützt, 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 Titiren mit der nämlichen Säure, mit welcher man den Gehalt der 30 Cubikcentimeter frischen Kalkwassers ermittelt hat, auch die Alkalinität von 30 Cubikcentimetern 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 Cubik-



centimeter an, untersucht deren nur 30 und berechnet daraus den Gehalt der übrigen 15 Cubikcentimeter. — Man erhält so viel Kalkwasser in das Becherglas, dass man einige Cubikcentimeter auch zum Ausspülen der 30 Cubikcentimeter 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 rubig stehen lässt, und mit der Pipette die Flüssigkeit vom Grunde des Glases ansaugt. Es kann dann das Kalkwasser höchstens in der obersten Schichte etwas Kohlensäure anziehen, welche aber nicht mehr in die Pipette gesogen wird. Man lässt die 30 Cubikcentimeter 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 Cubikcentimeter Säure man jetzt weniger braucht, so viele Milligramme 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 vel umständlicher ist, als deren Ausführung, für jeden Chemiker leicht fasslich machen.

1) Luft aus dem Freien.

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

Temperatur der Luft —  $1^{\circ}$  Cels.

Barometerstand 732 Millimeter.

Volumen der eingeschlossenen Luft auf  $0^{\circ}$  C. und 760 Millimetern. Barometerstand reducirt 5891 Cubikcentimeter.

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

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

2) Luft aus einem schlecht gelüfteten Arbeitszimmer.

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

Temperatur 17° C.

Barometerstand 709 Millimeter.

Reducirtes Volumen 2974 Cubikcentimeter.

Gehalt des Kalkwassers: in 30 Cubikcentimetern 37 Milligramme Aetzkalk.

Von den zur Absorption der Kohlensäure in die Flasche gebrachten 45 Cubikcentimetern enthielten darnach 30 Cubikcentimeter nur noch 27 Milligramme Aetzkalk. Es sind somit von 37 Milligrammen Aetzkalk in 30 Cubikcentimetern Kalkwasser 10 Milligramme durch die Kohlensäure der Luft in der Flasche gesättigt worden. Für die nicht untersuchten 15 Cubikcentimeter des gebrauchten Kalkwassers kommen deshalb noch 5 Milligramme Kalk in Rechnung, welche von der Kohlensäure derselben Luft gesättigt worden sind. In dem reducirten Luftvolum von 2974 Cubikcentimetern war somit so viel Kohlensäure, dass 15 Milligramme Aetzkalk

davon gesättigt wurden. Diese erfordern zur Sättigung 11,7 Milligramme Kohlensäure, was 5,8851 Cubikcentimetern entspricht, wonach in 1000 Volumtheilen dieser Luft 1,97 Volumtheile Kohlensäure enthalten waren.

Ist der Kohlensäuregehalt einer Luft so bedeutend, dass der in 45 Cubikcentimetern 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 im 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 Anhaltspunkte kann man sich merken, dass bei Flaschen die circa 3 Liter fassen, 45 Cubikcentimeter 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 Cubikcentimetern bis zu einem Kohlensäuregehalt der Luft von  $2\frac{1}{2}$  Procent. — Bei doppeltem Volum Luft, d. i. bei nochmal 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 Cubikcentimetern und eine andere von 15115 Cubikcentimetern Inhalt (mithin mehr als viermal so gross) mit Zimmerluft gefüllt. In die kleine Flasche wurden 45 Cubikcentimeter, in die grosse 130 Cubikcentimeter Kalkwasser gebracht. Nach einstündigem fleissigem Schütteln wurde das Kalkwasser aus beiden Flaschen untersucht. Durch die Kohlensäure in der kleinen Flasche, deren reducirtes Volum 3009 Cubikcentimeter betrug, waren 4,7 Milligramme Aetzkalk, durch die in der grossen, deren reducirte Volum 13282 entspricht, 21,7 Milligramme Aetzkalk neutralisirt worden, wodurch sich

der Kohlensäuregehalt aus dem kleinen Volum zu 0,61 pro mille, und aus dem grössern Volum zu 0,64 pro mille ergibt.

Obwohl man aus diesem Grad der Uebereinstimmung einen ziemlich sichern 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. Professor Hlasiwetz in Innsbruck hat sich mit diesem Gegenstande einlässlich befasst. Er veranlasste einen seiner Schüler, Dr. v. Gilm, die Methode, welche im Aprilhefte 1857 der Sitzungsberichte der mathemat. naturwiss. Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien (Bd. XXIV. S. 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 Cubikcentimeter Zimmerluft (auf 0° C. und 760 Millimeter Barometerstand reducirt) aspirirt. Es wurden 0,195 Gramme schwefelsaurer Baryt erhalten, was 0,037 Grammen Kohlensäure entspricht. Hienach 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 Cubikcentimetern Inhalt mit dieser Zimmerluft — das reducirt Volum war 5569 Cubikcentimeter. Es wurden 10,5 Milligramme Aetzkalk neutralisirt, was 8,2 Milligrammen Kohlensäure und 4,1246 Cubikcentimetern entspricht. Nach meiner Methode ergab sich somit ein Kohlensäuregehalt in 1000 Theilen 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 seyn, denn nach der Aspirationsmethode erhält man nur den mittlern Kohlensäuregehalt aus einem längern Zeitraum (5—6 Stunden), während meine Methode denselben gerade zu einer bestimmten Zeit angibt. Jedenfalls aber ersieht man, dass meine Methode eben so gute Resultate gibt, 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.

Zur leichtern Versinnlichung meiner Beschreibung lege ich eine lithographirte Abbildung des ganzen Apparates bei, dessen ich mich bedient habe.