

120. W. Henneberg: Ueber eine Fehlerquelle beim Gebrauch des Pettenkofer'schen Respirationsapparats.

(Eingegangen am 25. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Pettenkofer'sche Respirationsapparat der landwirthschaftlichen Versuchsstation Weende-Göttingen hat mit dem Münchener Original u. A. auch die Einrichtung gemein, dass der parallelepipedische Kasten aus Eisenblech (Respirationskasten, Kammer, Salon, von 8, 8 und 11 Fufs hann. oder 2,34, 2,34 und 3,21 Met. Kantenlänge in Weende), welcher dem Versuchsobject zum Aufenthaltsort dient, mit den sämtlichen analytischen und Mess-Apparaten zusammen in Einem heizbaren Zimmer untergebracht ist. Die Thürseite des Respirationskastens, an welcher die Luft eintritt, liegt in Weende der Seite, in welcher sich die Rohrmündungen für die abströmende Luft befinden, gerade gegenüber.

Bei den ersten Arbeiten mit dem hiesigen Apparat, Winters im geheizten Zimmer, kam es nicht selten vor, dass wir stundenlang zahlreiche Zuschauer hatten. Obgleich streng darauf gehalten wurde, dass dieselben der Thürseite des Kastens fern blieben, so machte sich doch wiederholt bemerkbar, dass die unter diesen Umständen ausgeführten Versuche ein weniger befriedigendes Resultat gaben, als solche, bei denen unnöthiger Aufenthalt von Menschen im Zimmer vermieden war. Es hatte dies, wie sich aus Nachstehendem ergeben wird, seinen guten Grund.

Um es mit möglichst einfachen Verhältnissen zu thun zu haben, nehme man an: der Apparat stehe leer, es finde keine Kohlensäure-Entwicklung etc. im Innern des Kastens statt. Man denke sich ferner die Luft, welche den Kasten erfüllt, durch verticale, der Thürwand parallele Schnitte in dünne (differentiale) Schichten zerlegt und die Bewegung derselben in der Weise vor sich gehend, dass Schicht für Schicht hintereinander herrückt, ohne dass ihre Theilchen sich mengen. Man kann alsdann mit Genauigkeit die Zeit bestimmen, welche darüber vergeht, bis die einströmende Luft zur ausströmenden wird, bis mit anderen Worten die kleinen Untersuchungspumpen für die innere Luft aus derselben Luftmasse schöpfen, wie die Untersuchungspumpen für die äussere Luft. Diese Zeit ist, wenn k = Cubikinhalt des Kastens und v = Ventilation desselben pro Stunde, durch den Bruch $\frac{k}{v}$ gegeben, beträgt also für den Weender Apparat,*) wo k = 17,5 Cub. Met., bei einer Ventilator. mit 17,5 Cub. Met. . . 1 Stunde

"	"	"	"	26,25	"	"	·	·	$\frac{2}{3}$	"
"	"	"	"	35,0	"	"	·	·	$\frac{1}{2}$	" u. s. w.

*) Der Weender Apparat ist im Göttinger „Journal für Landwirthschaft“ (1869 S. 178 fg.) und in einer demnächst erscheinenden Schrift „Neue Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. Erstes Heft“ ausführlich beschrieben.

Die durch gleichzeitige Pumpenhübe nach den Absorptionsgefässen für Wasserdampf und Kohlensäure beförderten Luftproben sind daher nicht identisch, sondern die identischen liegen je nachdem $1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \dots$ Stunde auseinander. Daraus folgt mit Nothwendigkeit, dass zunächst die gleichzeitigen Einzelproben, weiterhin aber auch die Gesamtpuben einströmender und abströmender Luft, welche im Verlauf des Versuchs aus den Einzelproben hervorgehen, in ihrem Kohlensäure-Gehalt, ihrem Wasser-Gehalt etc. ausnahmslos nur dann übereinstimmen können, wenn der Kohlensäure- etc. Gehalt der Zimmerluft während des Versuchs unverändert bleibt, — dass umgekehrt die durch den Apparat gewonnenen Resultate für die Zusammensetzung der einströmenden und abströmenden Luft unter gewissen Umständen differiren müssen, sobald die Zusammensetzung der Zimmerluft während des Versuchs sich ändert. Das folgende Beispiel für den zweiten Fall liefert den Beweis in Zahlen.

Die Ventilation des Kastens betrage 17,5 Cub. Met. pro Stunde, der Luftwechsel desselben nehme daher 1 Stunde in Anspruch; die Quantität der einströmenden und abströmenden Luft, welche innerhalb 1 Stunde nach den zugehörigen Barytröhren gelangt, betrage je 5 Liter und die Dauer des Versuchs 8 Stunden. Es sei ferner das Zimmer und der Respirationskasten zu Anfang des Versuchs mit Luft von 600 Mgr. Kohlensäuregehalt pro Cub. Met. gefüllt, die Kohlensäure steigere sich jedoch durch Aufenthalt von Menschen oder Brennen von Flammen im Zimmer fortwährend stündlich um 100 Mgr. pro Cub. Met., so dass sie im Durchschnitt der ersten Versuchsstunde $\frac{600 + 700}{2} = 650$ Mgr., im Durchschnitt der zweiten 750, . . . im

Durchschnitt der achten und letzten 1350 Mgr. pro Cub. Met. beträgt. Unter diesen Annahmen führen die 5 Liter pro Stunde einströmender, äusserer, unmittelbar aus dem Zimmer stammender Luft in der ersten Versuchsstunde ($1000 : 650 = 5 :$) 3,25 Mgr. Kohlensäure, in der zweiten 3,75, . . . in der achten 6,75 Mgr. den Barytröhren zu, die $5 \times 8 = 40$ Liter, welche die Gesamtprobe bilden, demnach $3,25 + 3,75 \dots + 6,25 + 6,75 = 40,0$ Mgr. Kohlensäure im Ganzen. Der Versuch ergibt mithin den durchschnittlichen Kohlensäuregehalt der äusseren Luft zu 1000,0 Mgr. oder 1,0000 Grm. per Cub. Met. Bei der aus dem Kasten abströmenden, inneren, Luft dagegen ist es zunächst, in der ersten Versuchsstunde, Luft mit 600 Mgr. Kohlensäure pro Cub. Met., welche nach den Untersuchungsapparaten gelangt; erst in der zweiten Stunde folgt Luft mit 650 Mgr. und die Probenahme hört bereits auf mit Luft von 1250 Mgr. Kohlensäure pro Cub. Met. Die Gesamtprobe von 40 Liter enthält daher nur $3,0 + 3,25 + 3,75 \dots + 5,75 + 6,25 = 36,25$ Mgr. Kohlensäure. Als durchschnittlicher Kohlensäuregehalt der abströmenden Luft pro Cub.

Met. resultirt daraus 906,25 Mgr. oder 0,90625 Grm. Die Zunahme der Kohlensäure im Zimmer hat also, ohne Dazwischenkunft eines im Innern des Apparats verlaufenden Processes, eine Differenz von 0,09375 Grm. pro Cub. Met. zu Wege gebracht. — Der Ueberschuss liegt in diesem Falle auf der Seite der äusseren Luft, das Umgekehrte, ein Ueberschuss auf Seite der inneren Luft, würde sich gezeigt haben, wenn statt allmählicher Zunahme allmähliche Abnahme der Kohlensäure im Zimmer vorausgesetzt wäre.

Eine weitere Ausdehnung dieser Betrachtungen und Rechnungen lehrt, dass die Differenz der Kohlensäure- etc. Zahlen, welche der Apparat bei stetig steigendem oder fallendem Kohlensäure- etc. Gehalt der Zimmerluft liefert, in demselben Maasse geringer wird, als die Luft im Kasten rascher wechselt. Sie lehrt aber auch, dass beständige Zunahme oder beständige Abnahme des Kohlensäure- etc. Gehalts der Zimmerluft die Bedingung ist, unter welcher die besagten Differenzen ausnahmslos auftreten. Schwanken die Veränderungen statt dessen zwischen Abnahme und Zunahme hin und her, so können Compensationen stattfinden, welche die Differenzen zum Verschwinden bringen. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn die Zimmerluft gegen den Schluss des Versuchs auf ihre anfängliche Zusammensetzung zurückkommt.

Aus dem Vorigen würde für den Gebrauch und die Construction des Respirationsapparats, wenn die Bewegung der Luft wirklich in einem ungestörten, allmählichen Verändern bestände, zu folgern sein:

a. Die durch den Versuch ermittelten Differenzen im Kohlensäure- etc. Gehalt der inneren und äusseren Luft sind für die Kohlensäure- etc. Entwicklung, welche ein im Innern des Respirationskastens verlaufender Process bewirkt, nur dann absolut maassgebend, wenn der Kohlensäure- etc. Gehalt der Zimmerluft während der Dauer des Versuchs unverändert bleibt. Veränderungen in der Zusammensetzung der Zimmerluft müssen deshalb möglichst vermieden werden. Das durchgreifendste Mittel dazu, über welches man verfügt, ist Offenhalten von Fenstern und Thüren. Steht die Jahreszeit dem im Wege, so verhindere man jeden unnöthigen Aufenthalt von Menschen und jedes unnöthige Brennen von Flammen im Zimmer; sollten aber Flammen darin brennen müssen, wie bei der Grubengas- und Wasserstoff-Bestimmung, so gebe man ihnen unter stark ziehenden Schloten ihren Platz.

b. Da der Fehler, welcher durch Veränderungen in der Qualität der Zimmerluft entsteht, sich um so mehr verringert, je rascher die Luft im Apparat wechselt, so beschränkt man die Grösse des Respirationskastens so weit, als sonstige Rücksichten dies irgend gestatten. Die Beschleunigung des Luftwechsels durch Verstärkung der Ventilation statt durch Raumverringering des Kastens führt nicht zum Ziel,

weil der Factor, mit dem man die Kohlensäure- etc. Differenz zu Cub. Met. zu multipliciren hat, um die Totaldifferenz für die im Ganzen abgeströmte Luft zu finden, um so grösser wird, je grösser die bewegte Luftmasse. —

Unsere bisherige Voraussetzung über die Art der Luftbewegung im Respirationskasten trifft nun aber in Wirklichkeit nicht zu; die Luft rückt nicht allmählig schichtweise vor, sondern unter fortwährendem sich Mischen und durcheinander Wirbeln. Die Bewegung mag indess vor sich gehen, wie sie wolle; die einströmende Luft wird immer Zeit gebrauchen, bis sie zur abströmenden wird und dieser Zeitverbrauch ist nach wie vor abhängig von dem Verhältniss zwischen Cubikinhalte des Respirationskastens und Stärke der Ventilation. Damit behalten denn aber auch die obigen Ausführungen der Hauptsache nach ihre Gültigkeit für den factischen Gang und Gebrauch des Apparats; und ist das frühere Verfahren zur Berechnung des Verhältnisses, welches zwischen den Schwankungen in der Zusammensetzung der Zimmerluft und der Differenz im Kohlensäure- etc. Gehalt der ein- und abströmenden Luft besteht, jetzt nicht mehr anwendbar.

Ich verdanke der Gefälligkeit meines früheren Collegen K. Hattendorff (jetzt am Polytechnicum in Aachen) die Differential- und Integral-Gleichungen, nach denen die betreffende Rechnung durchzuführen ist, wenn man die Voraussetzung macht, dass die eintretende Luft sich mit der Kastenluft sofort zu einem ganz gleichmässigen Gemenge vereinigt. Für das oben benutzte Beispiel (Kohlensäuregehalt der Zimmer- und Kastenluft zu Anfang des Versuchs 600 Mgr. pro Cub.-Met., stündliche Steigerung um 100 Mgr., achtstündige Dauer des Versuchs) ergibt sich daraus:

Bei einer Ventilation mit 17,5 Cub.-Met. pro Stunde würde die Untersuchung der abströmenden Luft liefern 0,9125 Grm. Kohlensäure pro Cub.-Met., bei verdoppelter Ventilation dagegen 0,95625 Grm., während auf die einströmende Luft nach wie vor 1,0000 Grm. kommt. Die Kohlensäure-Differenz pro Cub.-Met. beträgt daher jetzt in dem ersten Falle 0,0875 Grm., in dem zweiten 0,04375 Grm., gegen 0,094 bez. 0,048 Grm. vorhin.

Das Resultat bleibt sich daher in der That wesentlich gleich, mag die Luftbewegung im Kasten in dieser oder jener Weise vor sich gehen.

In der folgenden Tabelle:

Nr. des Versuchs	Datum	Dauer	Ventilation des Kastens pro Stunde	Luftart	Grösse der untersuchten Luftprobe	Kohlensäure darin	Kohlensäuregehalt pro Cub.-Met.
	1867	Stunden	Cub.-Met.		Liter	Grm.	Grm.
1.	4. Oct.	9	43	einströmend	37,59	0,0226	0,601
				abströmend	41,22	0,0251	0,609
2.	7. Oct.	9	42 $\frac{1}{4}$	einströmend	37,19	0,02378	0,639
				abströmend	39,55	0,02577	0,652
3.	31. Oct.	9 $\frac{1}{2}$	52	einströmend	36,28	0,0546	1,505
				abströmend	41,14	0,05992	1,456
4.	2. Nov.	10	47 $\frac{1}{4}$	einströmend	42,04	0,05223	1,232
				abströmend	46,03	0,05317	1,155

sind einige Versuche zusammengestellt, welche den Einfluss eines nahezu constanten und eines mit der Zeit zunehmenden Kohlensäuregehalts der Zimmerluft deutlich hervortreten lassen. Sämmtliche Versuche wurden bei geschlossenen Fenstern und mit Vermeidung von unnöthigem Verkehr im Zimmer angestellt; der Unterschied bestand darin, dass bei den Versuchen 3 und 4 die ganze Versuchszeit hindurch Spirituslampen im Zimmer brannten, ohne unter einem Abzugs-Kamine zu stehen, ihre Kohlensäure also frei in das Zimmer ergossen.

Während also bei den Versuchen vom 4. und 7. Oct., wo Veränderungen der Zimmerluft thunlichst vermieden waren, die abströmende Luft nahezu dieselben Resultate gab, wie die einströmende, war dies bei den Versuchen vom 31. Oct. und 2. Nov., wo die im Zimmer brennenden Flammen eine allmähliche Vermehrung des Kohlensäuregehalts der Zimmerluft bewirkten, bei weitem nicht mehr in demselben Grade der Fall; während dort auf die abströmende Luft ein Ueberschuss von 0,008 bis 0,013 Kohlensäure per Cub.-Met. kam, lag der Ueberschuss von 0,049 bis 0,077 Grad hier auf der Seite der einströmenden Luft, wie bei der Kohlensäure-Zunahme der Zimmerluft zu erwarten.

In den bisherigen Publicationen v. Pettenkofer's über seinen Respirationsapparat vermisste ich einen Hinweis auf die besprochene Fehlerquelle. Man hatte aber auch in München weniger Veranlassung als in Weende, aufmerksam darauf zu werden, weil der Münchener Respirationskasten (12 Cub.-Met.) um $\frac{1}{3}$ kleiner ist als der Weender (17 $\frac{1}{2}$ Cub.-Met.).

Bei neuen Anlagen wird man den angeregten Uebelstand zum grössten Theil wenigstens dadurch beseitigen können, dass man den Respirationskasten und die Untersuchungs-Apparate in getreunten Räumen aufstellt.

Weende, 16. April 1870.

121. Hugo Schiff: Zur Synthese der Zimmtsäure.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der in diesen Berichten gemachten Mittheilungen von Krämer und Pinner und von Kekulé (1870, pag. 76 u. 135) hat Amato in meinem Laboratorium die Versuche wiederholt, welche er früher in Gemeinschaft mit Paterno im Palermitaner Laboratorium angestellt hatte. Es stellte sich dabei in der That heraus, dass von Salzsäure und Phosphoroxchlorid befreites Aethylenchlorür selbst bei 150° nicht auf Aldehyd einwirkt, dass sich unter diesen Verhältnissen kein Crotonaldehyd bildet und das Aethy-