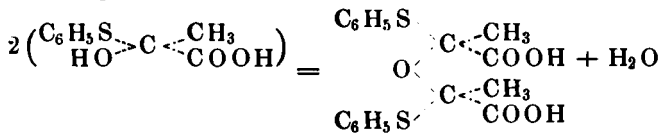


Die Bildung der Dithiophenyldilactylsäure und ihre Constitution zeigen die folgenden Formeln:



Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass die Dithiophenyldilactylsäure zu der von Lowen¹⁾ als Dithiodilactylsäure bezeichneten Substanz nicht in näherer Beziehung steht. Letztere ist das durch Oxydation aus der Thiomilchsäure gebildete Disulfid $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$, während der hier beschriebene Körper als ein Substitutionsprodukt der Dilactylsäure $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ aufzufassen ist und deshalb nicht wohl anders bezeichnet werden kann.

Freiburg i./B., den 22. Januar 1885.

44. Walther Hempel: Die Sauerstoffbestimmung in der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die geologischen Forschungen ist erwiesen, dass vor langen Zeiten andere Pflanzen und Thiere auf der Erde vorhanden waren als heute. Die Existenz derselben war bedingt in der von dem jetzigen Zustand abweichenden Wärmevertheilung und der verschiedenen Beschaffenheit der Atmosphäre. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe reicher an Wasserdampf und Kohlensäure war, es liegen jedoch keinerlei Beobachtungen vor, die irgend einen Schluss über die Menge des damals vorhandenen Sauerstoffs ermöglichten. Unbestreitbar ist, dass die Erdatmosphäre in den verschiedenen Bildungsperioden unseres Planeten ganz ausserordentliche Aenderungen erfahren haben muss, es ist ferner in höchstem Maasse wahrscheinlich, dass dieselben noch fort dauern und mit der Zeit, im Laufe der Jahrtausende, andere Pflanzen und Thiere auf unserer Erde leben werden. Durch Jolly's schöne Arbeiten wissen wir, dass der Sauerstoffgehalt einzelner Orte einer fortwährenden Schwankung unterworfen ist. In Erwägung dieser Thatsachen muss es darum von der grössten Bedeutung für die Naturerkenntniss erscheinen, die Zusammensetzung der Erdatmosphäre so genau als möglich zu erforschen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 790.

Derartige Untersuchungen dürften für spätere Zeiten von der gleichen Bedeutung sein, wie die Aufzeichnungen der Egypter über die Mond- und Sonnenfinsternisse es für uns geworden sind.

Die regelmässigen Bestimmungen der Flüchtigkeit, der Temperatur, des Druckes und zum Theil der elektrischen Erscheinungen sind in weit ausgedehntester Weise seit langen Jahren an vielen Orten ausgeführt worden. Ueber den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre liegen eine ganze Anzahl der schönsten Arbeiten vor, es fehlt hingegen gänzlich an einer vom weitergehenden Standpunkt unternommenen Untersuchung des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre. Die Arbeiten Jolly's, Morley's und Vogler's, ebenso meine eigenen Analysen lassen eine fortwährende Aenderung des Sauerstoffgehalts unzweifelhaft erscheinen, Schwankungen bis 0.5 pCt. sind beobachtet. Morley's Untersuchungen zeigen, dass ein hoher Barometerstand sehr oft zusammentrifft mit einem niederen Sauerstoffgehalt und umgekehrt. Wie gross der mittlere Sauerstoffgehalt einer Anzahl von Orten ist, wissen wir nicht, ebensowenig, was die Maximal und Minimalwerthe sind. Ueber die Sauerstoffvertheilung auf unserem Planeten fehlt jede Kenntniss, die Ursachen der Schwankung sind unerforscht.

Sucht man sich die möglichen Ursachen zu vergegenwärtigen, so findet man Bedingungen für die Schwankungen in kosmischen und terrestrischen Erscheinungen. Da die spektralanalytischen Untersuchungen gelehrt haben, dass die Atmosphäre vieler Planeten und die Schweife der Kometen anders zusammengesetzt sind, als unsere Erdatmosphäre, so werden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes in der Luft eintreten müssen, sobald unser Sonnensystem bei seiner Fortbewegung in einen Theil des Weltenraums gelangt, welcher andere Gase enthält oder eine Annäherung eines Kometen an unsere Erde erfolgt. Die Uebertragung der materiellen Theilchen wird durch Diffusion und durch die Centrifugalkraft, entsprechend der bekannten W. Siemens'schen Hypothese über die Erhaltung der Energie der Sonne, erfolgen müssen. Ob derartige Aenderungen wirklich stattfinden, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Anders ist es mit den terrestrischen Erscheinungen, da existiren eine ganze Anzahl von Ursachen für die Schwankungen des Sauerstoffgehaltes, welche durch experimentelle Untersuchungen wahrscheinlich erforscht werden können.

Eine der wichtigsten Ursachen für die Schwankung liegt jedenfalls in der Eigenschaft des Wassers, unter übrigens gleichen Verhältnissen, mehr Sauerstoff als Stickstoff zu absorbiren. Jede Schwankung des Druckes oder der Temperatur muss daher an allen Orten wo Luft und Wasser miteinander in Berührung kommen, Schwankungen des Sauerstoffgehaltes bedingen. Die ungeheuren Wassermassen des Meeres, der Flüsse und der Wolken werden im Stande sein, einen grossen Einfluss auf die Zusammensetzung der Atmosphäre auszuüben. Am

Pol wird das Wasser Sauerstoff absorbiren, den es bei seiner langsamen Bewegung nach dem Aequator wieder abgeben muss. Eine Wolke, die aus Regionen geringen Druckes nach der Erde herunter schwebt, wird während ihres Niederganges Sauerstoff binden müssen und umgekehrt. Entsprechende Erscheinungen wird die Schwankung des Barometerstandes hervorrufen. Die Abnahme des Druckes muss eine Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der Luft hervorrufen, umgekehrt wird die Steigerung desselben eine Verminderung in der Atmosphäre bedingen, da Wasser unter hohem Druck mehr Sauerstoff bindet als unter niederem.

Bei einem Gewitter wird zur Zeit der starken Abkühlung, welche die elektrischen Entladungen zu begleiten pflegt, durch die Wolken Sauerstoff lebhaft gebunden werden, der sich im Moment der Hagelbildung beim Gefrieren zum Theil wieder ausscheiden wird. Ist die Temperaturenniedrigung nicht so gross, so wird das herabfallende kalte Regenwasser, indem es auf die warme Erdoberfläche fällt, Sauerstoff abgeben. Die elektrischen Erscheinungen werden selbst einen Einfluss ausüben, da ja bekanntlich bei der elektrischen Entladung, sowohl der stillen als der vom Blitz begleiteten, der Stickstoff durch den Sauerstoff direkt oxydirt wird.

Eine andere Ursache für die fortwährenden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft liegt in der Diffusion warmer und kalter Luftströme gegeneinander. Da der Sauerstoff eine andere Diffusionsgeschwindigkeit hat als der Stickstoff, so werden überall da, wo warme und kalte Luftschichten sich berühren, Entmischungen eintreten müssen.

Der Lebensprocess der Pflanzen und Thiere wird ebenfalls einen gewissen Einfluss ausüben müssen, jedoch scheint es, als ob diese Ursache eine verhältnissmässig sehr schwache Wirkung habe, da der Kohlensäuregehalt der Luft im Vergleich zu den grossen Schwankungen des Sauerstoffgehaltes, eine ausserordentliche Constanz zeigt, eine Aenderung des Sauerstoffgehaltes durch die Vorgänge in den lebenden Pflanzen und Thieren aber immer von einer Aenderung des Kohlensäuregehaltes begleitet sein müsste.

Ausgehend von der Thatsache, dass der in der Luft schwebende Staub zum grossen Theil aus organischen Bestandtheilen besteht, wäre es wohl denkbar, dass unter dem Einflusse der südlichen Sonne und der Feuchtigkeit grosse Quantitäten von Sauerstoff für die Oxydation der Sonnenstäubchen verbraucht würden.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass die Erscheinungen sehr zusammengesetzt sind, so dass die Erforschung derselben nur Aussicht auf Erfolg hat, wenn man gleichzeitig an möglichst vielen Orten Untersuchungen der Luft vornähme.

Von der grössten Bedeutung würde es sein, wenn die Luft, welche sich in der Nähe der Pole und des Aequators befindet, eine längere

Zeit ganz regelmässig auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt untersucht würde. Es würde auch dann fraglich sein, ob man einen bestimmten Zusammenhang der Schwankungen des Sauerstoffgehaltes mit irgend welchen anderen Erscheinungen mit Sicherheit konstatiren könnte, da, wie oben gezeigt, zu viele Faktoren zu gleicher Zeit wirksam sind.

Durch derartige Untersuchungen muss es jedoch unbedingt gelingen, die Minimal-, Maximal- und mittleren Sauerstoffgehalte genau festzustellen. Es sind das Werthe, welche mit der grösstmöglichen Genauigkeit bestimmt werden müssen, wenn man sich nicht den Vorwurf machen lassen will, dass man einen der wichtigsten Faktoren für alles Leben auf unserer Erde unerforscht gelassen habe.

Im Herbst 1877 hatte ich, ohne von Jolly's Untersuchungen etwas zu wissen, eine grössere Anzahl von Luftuntersuchungen gemacht, welche einen täglich wechselnden Sauerstoffgehalt ergaben; ich konnte mich aber damals nicht zur Veröffentlichung entschliessen, da ich, entsprechend der herrschenden Ansicht, die Werthe für unmöglich hielt und einen Versuchsfehler in der Methode suchte. Durch vielfache Beschäftigung mit den verschiedensten gasanalytischen Arbeiten ist es mir schliesslich gelungen, aus den zwei Apparaten zur exakten Gasanalyse, welche ich in meinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« beschrieben habe, einen kombinierten Apparat herzustellen, welcher bei sorgfältiger Handhabung eine Genauigkeit bis zu etwa 0.02 pCt. erreichen lässt, ein sehr schnelles Arbeiten gestattet und in seinen schwer ersetzbaren Theilen nicht zerbrechlich ist.

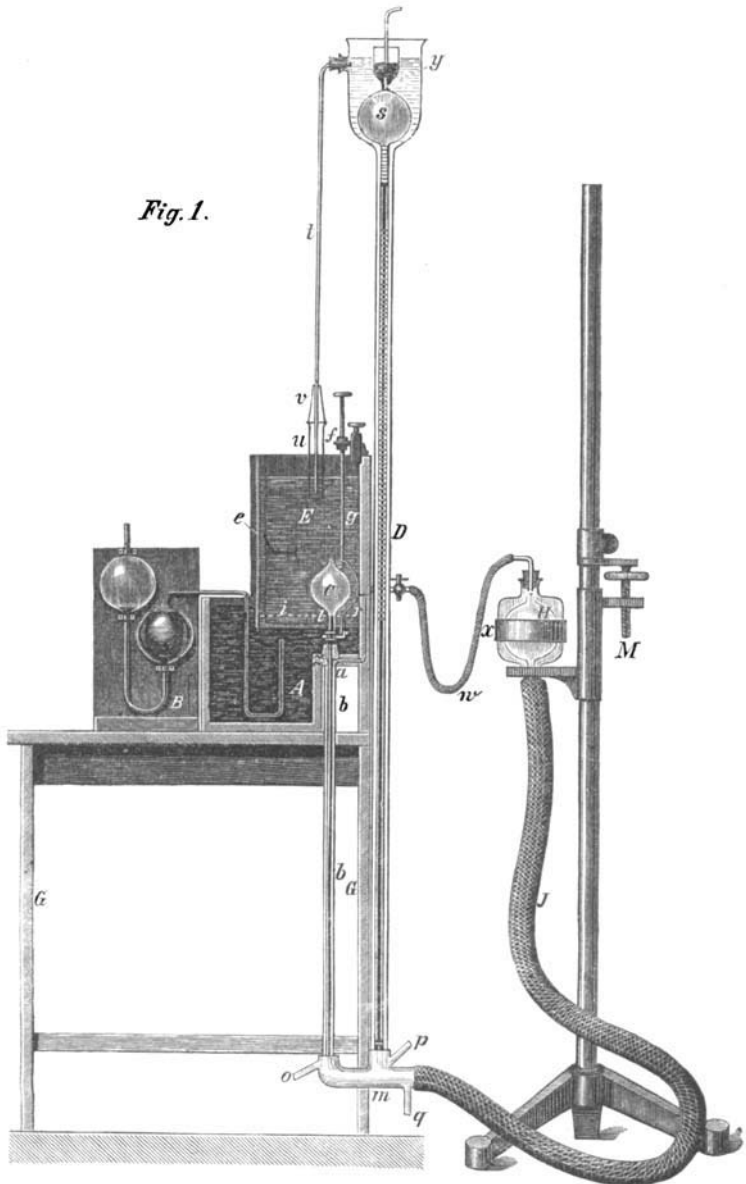
Die Messungen werden bei konstantem Volum, konstanter Temperatur, aber wechselndem Druck ausgeführt. Es wird dies erreicht, indem man die Gase in kleinen Gaskugeln, welche leicht mit einem Barometer in Verbindung gesetzt werden können, durch Senken eines beweglichen mit Quecksilber gefüllten Gefässes bis zu einem bestimmten Volum ausdehnt und dann am Barometer den Druck abliest, welchen dieselben hierauf ausüben. Nach dem Mariotte'schen Gesetz verhalten sich die so gefundenen Werthe wie die Gasvolumen bei gleichem Druck. Es fallen, insofern man nur die Gase in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande misst, die Correktionen für die Tension des Wasserdampfes, der Temperatur und des Barometerstandes vollständig weg.

Die Absorptionen werden in den früher beschriebenen Gaspipetten¹⁾ ausgeführt.

Figur 1 zeigt eine Durchschnittszeichnung des Apparates. Derselbe besteht aus der eisernen Quecksilberwanne A, welche durch das eiserne

¹⁾ Walther Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase, S. 100.

Rohr *b* mit dem graduirten Barometerrohr *D* communicirt und auf dem Holzbänkchen *G* befestigt ist. Das Barometerrohr steht bei *m* durch einen



Gummischlauch *J* in Verbindung mit der Niveaokugel *H*. Der obere Theil der Quecksilberwanne ist durch den Wasserbehälter *E* gebildet,

der durch ein Ueberlaufrohr (welches auf der Zeichnung nicht angegeben ist) mit einem Fass durch Glasröhren oder Gummischläuche in Verbindung gesetzt werden kann. Der Wasserbehälter *E* ist durch Glasscheiben begrenzt, von denen die eine *e* nur so tief in das Quecksilber ragt, dass es noch leicht möglich ist, das Capillarrohr der Pipette *B* darunter weg in die Messkugel *C* einzuführen. Zur Aufnahme der Gase dient die Messkugel *C*.

Die Röhren *b* und *D* sind mit weiteren Glasröhren umgeben, der Gummischlauch *J* des beweglichen Niveaus ist doppelt, so dass man die Röhren *b*, *D* und *J* durch Wasser kühlen kann. Aus einem Glasrohr, welches sich in drei Arme theilt (dieses Glasrohr ist auf der Zeichnung wegelassen), lässt man beim Gebrauch des Apparates Kühlwasser zu gleicher Zeit durch den Rohrstutzen *o*, *p* und *q* in den Apparat treten. Die Rohrstutzen sind durch Gummischläuche und zwischengesetzte Glashähne mit dem Dreiwegrohr verbunden. Ein Theil des Wassers tritt bei *o* ein, umspült dann das Rohr *b* und tritt durch einen kleinen Kanal bei *r* in den Wasserbehälter *E*. Ein zweiter Strom tritt bei *p* ein, umspült die Barometerröhre *D*, deren Kugel *s* und läuft aus einem Tubulus, der um die Kugel *s* flaschenförmig erweiterten Röhre durch das Ueberlaufrohr *t* in den Wasserbehälter *E*. Das Rohr *t* ist in den Tubulus mit einem Kork eingesetzt. Zur Vermeidung des Spritzens, veranlasst durch die mit dem Wasser fortgerissenen Luftbasen, ist mittelst eines Fadens *v* ein weiteres Röhrchen *u* an *t* gehängt. Ein dritter Wasserstrom tritt bei *q* in den doppelten Gummischlauch *g* und durch die doppelwandige Niveauekugel und den Gummischlauch *w* durch einen kleinen Hahn nach *E*.

Die doppelwandige Kugel ist in einfacher Weise dadurch hergestellt, dass man zwei abgesprengte Flaschen durch ein bei *x* übergelegtes Gummiband zu einer Kugel verbunden hat. Der Schlauch *w* ist durch Kork und Glasröhre mit dem Niveau verbunden.

Durch diese Einrichtung ist es möglich den ganzen Apparat in allen seinen Theilen durch Wasserkühlung auf ganz gleicher Temperatur zu halten.

Ich habe früher die Constanz der Temperatur dadurch erreicht, dass ich den Apparat in direkte Verbindung mit den in der Erde liegenden Röhren der Wasserleitung brachte. Dies hat jedoch den grossen Uebelstand, dass man im Sommer, wo zwischen der Luft- und Bodentemperatur ein grosser Unterschied stattfindet, sehr lange warten muss, bis Temperaturgleichgewicht eintritt, und ferner beschlagen die Apparate dadurch, dass dieselben unter Umständen unter den Thaupunkt der Luft abgekühlt werden, sehr stark. Ich ziehe jetzt vor, den Apparat in einem nach Norden gelegenen Gaszimmer aufzustellen, in welchem zwei Fässer von der Grösse der gewöhnlichen Petroleumfässer aufgestellt sind. Eines derselben steht hoch, das

andere niedrig. Eine kleine eiserne Saugpumpe, wie man solche überall leicht kaufen kann, gestattet, das Wasser aus dem unteren Fass in das obere zu heben. Während der Dauer der Analyse lässt man das Wasser durch passend angebrachte Glasröhren aus dem oberen Fass durch den Apparat nach dem untern Fass laufen und hebt dann, nach Beendigung der Untersuchung, das Wasser wieder in die Höhe. Vorausgesetzt, dass die Temperatur des Zimmers keinen sehr grossen Schwankungen unterworfen ist, gelingt es so leicht mit diesen einfachen Hilfsmitteln, die Temperaturschwankung der Apparate unter 0.2° herunterzudrücken. Da das Wasser und der Apparat beim Beginn der Arbeit nicht sehr verschiedene Temperatur haben, so tritt Temperaturgleichgewicht nach sehr kurzer Zeit ein.

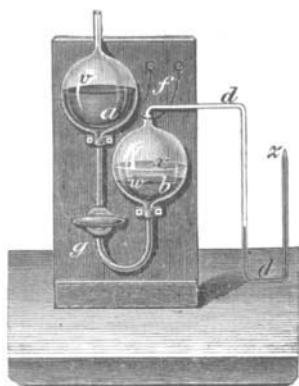
Das Barometerrohr D des Apparates endet bei s in eine Kugel, welche bei y durch ein einfaches Stopfenventil, das in einer schalenförmigen Erweiterung sitzt, geschlossen werden kann. Die Barometerleere wird dadurch hergestellt, dass man die Röhre b mittelst eines aufgeklemmten Stück Gummis bei z abschliesst und dann bei geöffnetem Ventyl y durch Heben der Niveaueugel mittelst des Quecksilbers die Luft aus der Kugel s verdrängt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es leicht, eine sehr grosse Luftverdünnung herzustellen. Schliesslich bringt man, während die Kugel s mit Quecksilber fast vollständig gefüllt ist, einige Tropfen Wasser durch das Ventil in die Barometerleere, setzt das Ventil fest ein und giesst in die schalenförmige Erweiterung desselben etwas Quecksilber, wodurch man die Gewissheit erlangt, dass wirklich keine Spuren Luft durch das Ventil in das Barometerrohr gelangen kann, da dasselbe so durch Quecksilber vollständig geschlossen ist.

Um die Messkugel C leicht in immer gleicher Stellung gegen den Nullpunkt der Röhre D bringen zu können, sitzt die Klemmvorrichtung f an einem Schlitten, der mittelst einer Mikrometerschraube vor einer Scala bewegt werden kann. Zum Zweck der Messung wird die Kugel C fest auf den Gummistopfen bei a aufgesetzt, dann die Niveaueugel so weit gesenkt, bis der Meniskus der Quecksilbersäule bei l genau mit dem Fadenkreuz einer an die Quecksilberwanne angeschraubten Lupe coincidirt (diese Lupe ist auf der Zeichnung weggelassen). Die Ablesung an der Barometeröhre, die man am besten mittelst eines Fernrohres vornimmt, giebt dann direkt den Druck des Gases, der natürlich unabhängig ist von dem wechselnden Barometerstand, da das Quecksilber die Barometerleere begrenzt. Ist das zu messende Gas mit Feuchtigkeit gesättigt, so fällt auch die Correktion für die Tension des Wasserdampfes weg, da sich in der Barometerleere Wasserdampf befindet, der bei gleicher Temperatur einen gleich grossen Gegendruck ausübt.

Es wird hierbei vorausgesetzt, dass der Nullpunkt der Scala des Barometerrohres ganz genau in einer Horizontalebene mit dem Fadenkreuz der Lupe liegt. Durch vielfache Arbeiten habe ich mich überzeugt, dass es einfacher ist, dieses Fadenkreuz nur ungefähr in gleiche Ebene mit dem Nullpunkt zu bringen, gleichzeitig auch auf vollkommene Luftleere zu verzichten, nach Aufstellung des Apparates aber durch Vergleich mit einem Barometer den Correctionswerth für beide Fehler zu ermitteln.

Es geschieht dies am Besten in der Weise, dass man eine kleine Messkugel, deren oberer Röhrenansatz bis über das Wasser verlängert und offen ist, mit der Klemme auf den Stopfen *a* aufsetzt, den Meniskus auf das Fadenkreuz einstellt und dann am Barometerrohr abliest. Gleichzeitig nimmt man die Ablesung an einem gewöhnlichen Barometer vor, welches neben dem Apparat aufgehängt ist. Die Differenz zwischen der Ablesung am Apparat und dem Barometerstand, weniger der der Temperatur entsprechenden Tension des Wasserdampfes, entspricht dem Correkionswerth.

Fig. 2.



Verbrennungen werden in einer Explosionspipette ausgeführt, deren Einrichtung Fig. 2 zeigt. Dieselbe hat bei *f* zwei Platindrähte und bei *g* einen Glashahn eingeschmolzen. Die Drähte stehen in Verbindung mit zwei starken Drahtösen, welche zur Aufnahme der Poldrähre des Induktionsapparates dienen. Will man ein Gasgemisch zur Explosion bringen, so füllt man dasselbe in die Pipette, schliesst den Hahn und steckt in das Ende der Capillaren bei *z* eine feine Nähnadel fest ein, welche verhindert, dass während der Explosion durch den starken Druck das Quecksilber aus der Capillaren herausgeschleudert wird.

Ausgehend von den in der Einleitung ausgesprochenen Ideen, habe ich während der letzten Jahre mit dem vorstehend beschriebenen Apparat eine Anzahl von Sauerstoffbestimmungen der Luft ausgeführt und seit dem 25. Januar eine Luftuntersuchungsstation eröffnet, um ganz regelmässig den Sauerstoffgehalt einer Anzahl von Orten der Erde zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist im Königl. Polytechnikum zu Dresden ein nach Norden gelegener einfenstriger Raum hergerichtet, welcher in keinerlei Verbindung mit geheizten Räumen steht. Der Raum hat gewölbte Decke und Fussboden und besitzt sehr starke steinerne Wände. Das Fenster ist doppelt und mit Sorgfalt möglichst luftdicht eingesetzt. Um die Einwirkung der äusseren Temperatur-

schwankung möglichst zu vermeiden, tritt man aus dem angrenzenden Treppenhaus zuerst in einen Vorraum und dann erst durch eine kleine Thür in das eigentliche Gaszimmer. In diesem Hauptraum befindet sich, in etwas über Manneshöhe auf zwei eisernen Trägern aufgestellt, ein geschlossener hölzerner Bottich von ungefähr 2500 L Inhalt, welcher als Wasserbehälter dient. Dieser liefert das Kühlwasser für den im Vorhergehenden beschriebenen Apparat, welcher am Fenster aufgestellt ist. Das Wasser läuft, nachdem es den Apparat passiert hat, in ein kleines Fass, von wo es von Zeit zu Zeit wieder in das Reservoir gepumpt wird. Ausserdem befindet sich in dem Raum ein feines Wild-Fuess'sches Barometer, ein Fuess'sches Thermometer, welches in Zehntelgrade getheilt ist und nach hundertstel Grade leicht zu schätzen gestattet, und mehrere Fernröhre für die Ablesungen.

Der Raum ist mit Wasserleitung und einem Ausguss für schmutziges Wasser versehen. Im Winter wird der Raum, sobald die Temperatur unter 15° heruntersinkt, Tag und Nacht mit einem kleinen Gasofen, dessen Gaszuführung mit einem Thermoregulator in Verbindung steht, geheizt und dadurch die Temperatur auf annähernd 15° erhalten. Diese Einrichtung hat sich als nothwendig erwiesen, da wir beobachteten, dass das zur Absorption verwendete pyrogallussaure Kali bei einer Temperatur unter 7° viel weniger wirksam war. Während bei 15° und höheren Temperaturen die letzte Spur von Sauerstoff in einem Zeitraum von 3 Minuten durch Schütteln mit der Lösung des pyrogallussaurigen Kalis mit Sicherheit entfernt werden konnte, war das bei niedrigen Temperaturen nach 6 Minuten noch nicht vollständig geschehen, ausserdem begann die Flüssigkeit etwas zu schäumen, was bei genauen Bestimmungen sehr hinderlich ist.

Die Luft wird zum Zweck der Untersuchung entweder direkt mit einer Gaspipette, die mit Quecksilber und einigen Tropfen destillirten Wassers gefüllt ist, von dem Dache des Laboratoriums aus der Atmosphäre entnommen, oder sie wird, im Falle die Luft von einem Ort stammt, der entfernt vom Laboratorium gelegen ist, in Glasröhren eingeschmolzen. Die dazu verwendeten Glasröhren haben etwa 100 ccm Inhalt bei einem Durchmesser von circa 25 mm, sie laufen an beiden Enden in etwa 10 mm weite, kurze Glasröhren aus, die an ihren Enden zu ganz feinen Capillarröhren ausgezogen sind. Zum Transport solcher Röhren dient ein verschliessbarer Kasten, in welchem die Lagerung derselben nur an 2 Stellen an den kurzen, 10 mm weiten Ansatzröhren erfolgt, so dass sich alle anderen Theile nach dem Schliessen des Kastens unverrückbar frei schwebend in demselben befinden. Zur Füllung der Röhren werden dieselben an den Punkt gebracht, dessen Luft untersucht werden soll, und dann wird mittelst eines langen Gummischlauches längere Zeit mit dem Munde oder einem Aspirator Luft durchgesaugt. Nachdem ein Luftvolum durchgesaugt

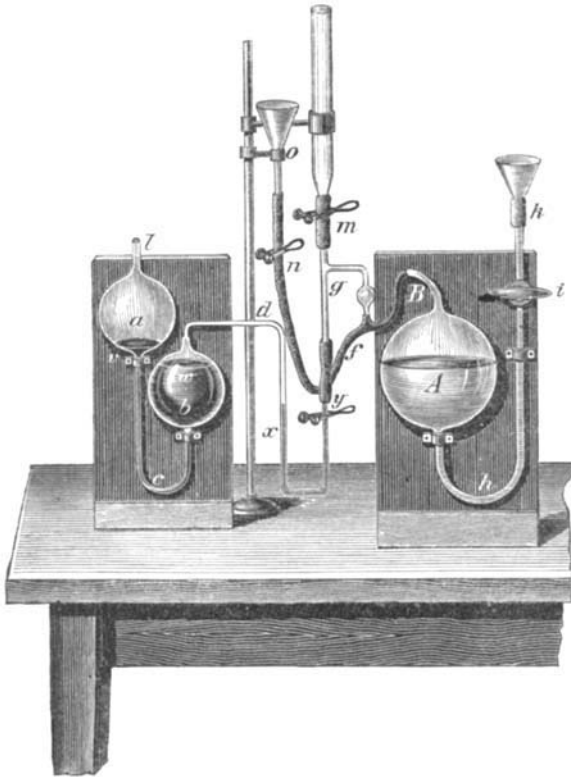
ist, was genügt, um den Inhalt der Röhren etwa 20 Mal zu erneuern, wird dieselbe an beiden Seiten mit etwas Baumwachs vorläufig geschlossen und dann zugeschmolzen, indem man in hinreichender Entfernung von dem Wachs die Capillare einen Augenblick in die Flamme einer Kerze hält und dann das eine Ende der Capillaren abzieht. Diese Röhren werden in der Luftuntersuchungsstation dadurch geöffnet, dass man in dem einen der kurzen Röhrenansätze einen Strich einfeilt und denselben unter Quecksilber aufbricht. Es lassen sich dann die Gase mittelst einer Pipette mit Leichtigkeit herausnehmen und untersuchen. Gleichzeitig muss, wenn irgend möglich, eine Quantität von etwa 1 L Luft nach der Pettenkofer-Hesse'schen Methode auf ihren Kohlen säuregehalt untersucht werden.

Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali. Um der Mühe überhoben zu sein, für jede Analyse das pyrogallussaurer Kali frisch bereiten zu müssen, ist ein besonderer Apparat vorhanden, welcher unter völligem Ausschluss der Luft gestattet, eine grosse Quantität des Reagenzes aufzubewahren, zu messen und in die Absorptionspipetten überzufüllen. Fig. 3 zeigt die Einrichtung desselben, er besteht aus der grossen Reservoirkugel *A*, welche in das *u*-förmig gebogene Rohr *B* übergeht, dieses hat bei *f* einen kleinen Rohrstutzen und endet in das capillare Dreiwegstück *g* aus. An die Reservoirkugel schliesst sich auf der anderen Seite das gebogene Rohr *h* an, welches bei *i* einen Glashahn besitzt, bei *k* kann ein kleiner Trichter mittelst eines Gummischlauches aufgesteckt werden. An dem Rohrstutzen *f* befindet sich ein dünner Gummischlauch, an dessen anderem Ende ein Trichter eingesteckt ist, die Enden der Dreiwegcapillaren *g* sind mit Gummistücken und Quetschhähnen verschliessbar. Der Apparat wird zum Gebrauch zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt, dann steckt man bei *m* einen Trichter oder ein Rohr an, schliesst die Quetschhähne *n* und *y*, öffnet den Hahn *i* und giesst nun die wässrige Lösung der zu verwendenden Pyrogallussäure in den Trichter. Bringt man hierauf das Ende *k* der Röhre *h* mittelst eines Gummischlauches mit einem Filtrirkolben in Verbindung, den man mittelst einer Wasserluftpumpe luftleer macht, so fliesst das Quecksilber durch *h* in den Filtrirkolben und saugt die eingegossene Lösung der Pyrogallussäure nach; durch Schliessen des Glashahnes *i* kann man sofort das Einfliessen abstellen. Ist die Pyrogallussäure vollkommen eingesaugt, so giebt man die Lösung des Aetzkalis in den Trichter und saugt dies in ganz gleicher Weise ein. Schliesslich werden beide Lösungen im Apparat gut durchgeschüttelt.

Will man eine Pipette mit Reagenz beschicken, so bringt man sie in die Stellung, welche Fig. 3 zeigt. Die Capillare der Pipette wird bei *y* mittelst eines Gummistücks mit dem Dreiwegrohr *g* verbunden. Durch Einblasen, was am Besten mittelst einer kleinen Hand-

gummipumpe geschieht, treibt man das Quecksilber der Pipette bis nach *g*, schliesst dann *m*, *n* und *y* und öffnet *i*, nachdem man in den Trichter *k* etwas Quecksilber gegeben hatte. Senkt man hierauf den Trichter *o*, so kann man durch Oeffnen des Quetschhahnes *n* den linken Theil des u-förmigen Röhrchens *B* bis zu einer Marke leicht

Fig. 8.



mit Reagenz füllen, da das Quecksilber das Reagenz aus der Kugel nach *B* treibt. Ist das Reagenz abgemessen, so schliesst man *i*, öffnet *y* und treibt nun durch Heben des Trichters *o* das Reagenz in die Pipette so lange, bis das Quecksilber in der Capillare *x* erscheint. Die Pipette wird hierauf abgenommen, die Capillare *x* in ein Glas mit destillirtem Wasser getaucht und durch vorsichtiges abwechselndes Sagen und Blasen die Capillare von den letzten Spuren von Reagenz in- und auswendig befreit. Nach dem Abtrocknen der Capillaren mit Löschpapier ist die Pipette zum Gebrauch fertig. Zur Absorption wird verwendet eine Lösung, die man erhält, wenn man ein Volumtheil einer 25procentigen Lösung von Pyrogallussäure mit 6 Volumtheilen einer etwa 60procentigen Lösung von Aetzkali mischt.

Diese Lösung hat, wie ich früher gezeigt habe, die Eigenschaft, beim Zusammenkommen mit Sauerstoff keine Spur Kohlenoxydgas zu entwickeln.

Die Gase werden immer in mit Wasserdampf gesättigtem Zustand gemessen, was man sehr leicht dadurch erreicht, dass man die Pipette an einem Orte aufbewahrt, der einige Grad wärmer ist als das Kühlwasser. Die Gase sättigen sich dann in der Pipette mit Wasserdampf, den sie bei der Abkühlung, der sie in den Messkugeln ausgesetzt sind, in Form eines unsichtbaren Wasserstaubes wieder ausscheiden. Die Sättigung der Gase mit Wasserdampf erfolgt so in wenigen Minuten, so dass es möglich wird, eine Sauerstoffbestimmung im Zeitraum von einer halben Stunde auszuführen. Es werden stets zwei Bestimmungen gemacht, die nicht mehr als 0.02 pCt. von einander abweichen dürfen.

Nachfolgend ist ein Theil der Resultate der bis jetzt ausgeführten Analysen gegeben:

Analysen vom Herbst 1877.

1. An 5 verschiedenen Tagen gefunden:

20.89 20.76 20.96 20.91 20.90.

1879:

| | | | | | |
|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| 24. April . . . | 21.16 | 27. April . . . | 20.83 | 30. April . . . | 20.83 |
| 25. » . . . | 20.91 | 28. » . . . | 20.87 | 1. Mai . . . | 20.82 |
| 26. » . . . | 20.92 | 29. » . . . | 20.70 | 3. » . . . | 20.55 |

Diese Analysen wurden mit dem Seite 93 in meinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« beschriebenen Apparat gemacht.

2. Analysen, ausgeführt mit dem Seite 127 meines Buches beschriebenen Apparat:

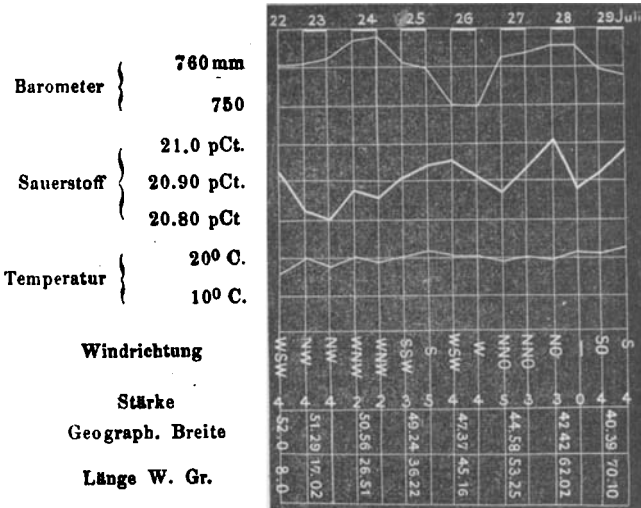
In der Zeit vom 22. bis 30. Juli 1883 wurden meinerseits täglich Sauerstoffbestimmungen in Dresden gemacht, während Hr. Prof. E. Hagen zu gleicher Zeit die Güte hatte, auf einer Reise zwischen Liverpool und New-York Luftproben zu entnehmen.

Die Sauerstoffgehalte waren:

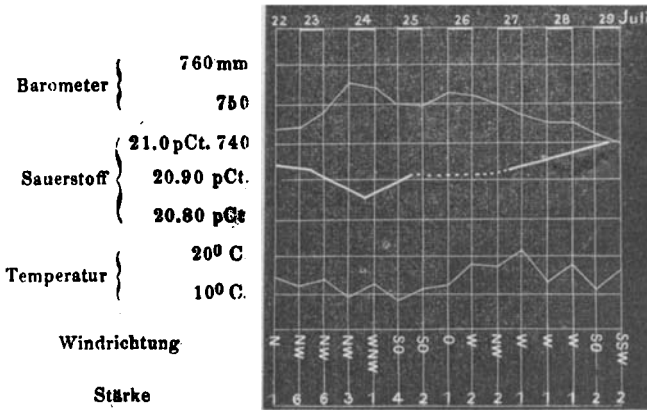
| | Ocean | Dresden |
|---------------------------|-------|---------|
| 22. Juli früh 8 Uhr . . . | 20.94 | 20.93 |
| 23. » » . . . | 20.80 | 20.92 |
| 24. » » . . . | 20.88 | 20.86 |
| 25. » » . . . | 20.91 | 20.91 |
| 26. » » . . . | 20.95 | fehlt |
| 27. » » . . . | 20.87 | 20.92 |
| 28. » » . . . | 21.09 | 20.97 |
| 29. » » . . . | 20.91 | 21.01 |
| 30. » » . . . | 21.01 | 20.95 |

Nachfolgende beide Tafeln geben die übrigen meteorologischen Daten:

Ocean.



Dresden.



Geograph. {Länge 12.45} Ö. Gr.
{Breite 51.5}

Die überraschende Uebereinstimmung der Sauerstoffgehalte so sehr weit von einander entfernter Orte dürfte vielleicht in Zusammenhang zu bringen sein mit dem geringeren Unterschied in der Breite, in welcher dieselben gelegen waren.

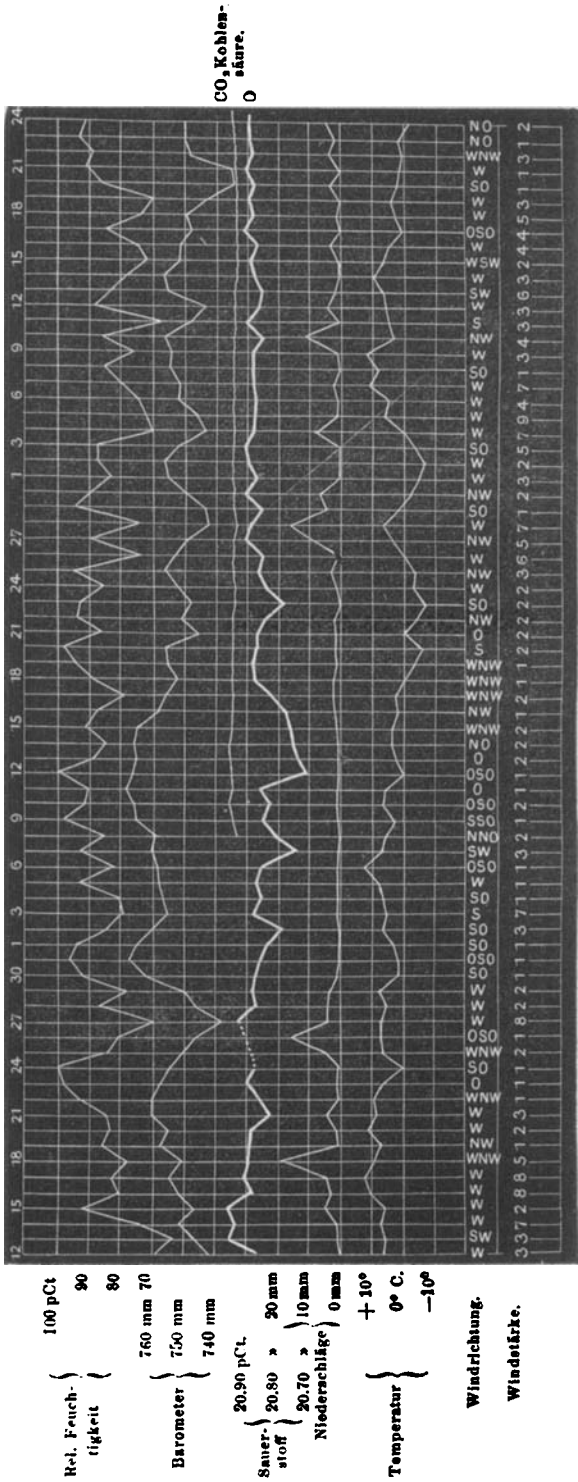
Dresden liegt unter dem 51.5° nördl. Breite und 12.45° östl. Gr. Länge.

Die Luftproben wurden entnommen vom 52°—40.39° nördl. Breite und vom 8°—70.1° Länge. westl. Gr.

Schliesslich hat mein Assistent Hr. Oettel in der Zeit vom 12. Oktober bis 24. December 1884 in der im Vorstehenden beschriebenen Weise regelmässig jeden Tag die Dresdner Luft auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt untersucht.

Die Resultate dieser Untersuchung sind nebst den gleichzeitigen Beobachtungen der im Polytechnikum befindlichen meteorologischen Station in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet:

Oktober. November. December.



Rel. Feuchtigkeit { 100 pCt
90
80

Barometer { 760 mm 70
750 mm
740 mm

Sauerstoff { 20.90 pCt.
20.80 } 20 mm
20.70 } 10 mm
Niederschläge } 0 mm

Temperatur { +10°
0° C.
-10°

Windrichtung.
Windstärke.

CO₂ Kohlensäure.
O

Am 27. Oktober und 3. November fällt hoher Sauerstoffgehalt mit niederem Barometerstand zusammen, am 21. Oktober und 12. November umgekehrt niedriger Sauerstoffgehalt mit hohem Barometerstand, eine Abhängigkeit, die Morley wiederholt ebenfalls beobachtet hat.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit, welche mit dem im Vorstehenden beschriebenen Gasapparat erreicht werden kann, mögen die zwischen dem 8. November bis 24. December mit demselben ermittelten Zahlen dienen, wobei die Werthe der beiden Analysen, welche von jeder Luftprobe ausgeführt wurden, zum Vergleich untereinander stehen:

| November 1884 | O + CO ₂ | CO ₂ | November | O + CO ₂ | CO ₂ |
|------------------|---------------------|------------------|---------------|---------------------|-----------------|
| 8 | {20.84 {20.85 | 0.036 0.037 | 24 | {20.89 {20.87 | 0.038 |
| 9 | {20.87 {20.89 | 0.039 0.041 | 25 | {20.91 {20.90 | 0.042 |
| 10 | {20.88 {20.86 | 0.050 0.055 | 26 | {20.89 {20.90 | 0.040 |
| 11 | {20.90 {20.91 | 0.0389 0.0391 | 27 | {20.933 {20.933 | 0.041 |
| 12 | {20.74 {20.75 | 0.040 0.044 | 28 | {20.921 {20.923 | 0.033 |
| 13 | {20.77 {20.75 | 0.044 0.048 | 29 | {20.902 {20.893 | 0.043 |
| 14 | {20.81 {20.78 | 0.049 0.054 | 30 | {20.942 {20.941 | 0.040 |
| 15 | {20.82 {20.79 | 0.038 0.041 | December 1 | {20.912 {20.918 | 0.0416 |
| 16 | {20.80 {20.83 | 0.0416 0.0430 | 2 | {20.936 {20.936 | 0.042 |
| 17 | {20.86 {20.84 | 0.040 0.037 | 3 | {20.944 {20.938 | 0.0412 |
| 18 | {20.92 {20.92 | 0.040 0.044 | 4 | {20.919 {20.923 | 0.0407 |
| 19 | {20.93 {20.92 | 0.045 0.047 | 5 | {20.922 {20.929 | 0.047 |
| 20 | {20.91 {20.92 | 0.040 0.044 | 6 | {20.921 {20.917 | 0.0416 |
| 21 | {20.90 {20.92 | 0.038 0.041 | 7 | {20.921 {20.925 | 0.0409 |
| 22 | {20.89 {20.88 | 0.046 | 8 | {20.908 {20.916 | 0.0402 |
| 23 | {20.82 {20.82 | 0.043 | 9 | {20.918 {20.914 | 0.0416 |

| December | O + CO ₂ | CO ₂ | December | O + CO ₂ | CO ₂ |
|----------|---------------------|-----------------|----------|---------------------|-----------------|
| 10 | {20.888 {20.879 | 0.402 | 18 | {20.918 {20.914 | 0.036 |
| 11 | {20.933 {20.936 | 0.038 | 19 | {20.930 {20.924 | 0.036 |
| 12 | {20.899 {20.908 | 0.0402 | 20 | {20.918 {20.922 | 0.036 |
| 13 | {20.896 {20.900 | 0.038 | 21 | {20.938 {20.944 | 0.040 |
| 14 | {20.913 {20.916 | 0.035 | 22 | {20.922 {20.922 | 0.038 |
| 15 | {20.911 {20.919 | 0.032 | 23 | {20.922 {20.928 | 0.037 |
| 16 | {20.900 {20.900 | 0.035 | 24 | {20.928 {20.925 | 0.038 |
| 17 | {20.943 {20.939 | 0.035 | | | |