

Est. A - 17997

Urozybowen
Bank N. H. Odiebury

Est. 997.

In abp

SEPARATABDRUCK

AUS DEM

ARCHIV FÜR HYGIENE.

Bd. Heft

34

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen.

Von

Dr. G. W. Chlopin,

Professor der Hygiene und Director des hygienischen Instituts an der Kais. Universität in
Jurjew (Dorpat)¹⁾.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen wird zur Zeit entweder auf gewichtsanalytischem oder maassanalytischem (eudiometrischem) Wege ausgeführt. Bei dem gewichtsanalytischen Verfahren wird der Sauerstoff von glühenden Kupferschnitzeln absorbirt (Dumas), wobei die Differenz im Gewicht des Kupfers vor und nach der Reaction direct das Gewicht des im Gasgemenge enthaltenen Sauerstoffs ergibt. Nach den Angaben D. J. Mendelejeff's ist diese Methode die genaueste und es können bei derselben am wenigsten Fehler vorkommen.²⁾ Ungeachtet seiner Genauigkeit hat jedoch das Dumas'sche Verfahren keine grosse Verbreitung gefunden.

Weit verbreiteter ist die maassanalytische (eudiometrische) Methode, welche von Bunsen und Heppert ausgearbeitet und dann von Winkler, Hempel, Doyer u. A. vereinfacht wurde. Bei dem eudiometrischen Verfahren wird die Menge des Sauerstoffs nicht direct bestimmt, sondern indirect berechnet, nämlich aus der Verringerung des Gasvolumens, indem man den in

1) Mitgetheilt in der russischen phys.-chem. Gesellschaft in Petersburg (Sitzung am 7. Mai 1898).

2) Д. И. Менделѣевъ. Основы Химіи, 1895, стр. 167.

demselben enthaltenen Sauerstoff auf die eine oder die andere Weise entfernt. Hierbei liegt das Hauptgewicht in dem genauen Ausmessen des Gasvolumens vor und nach der Entfernung des Sauerstoffs aus demselben.

Die genaueste Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs auf endiometrischem Wege ist die Verbrennung desselben mit chemisch reinem Wasserstoff (Bunsen)¹⁾ oder mit metallischem Kupfer (Jolly-Kreusler)²⁾. Bei weitem einfacher ist es, den Sauerstoff aus Gasgemengen mittelst absorbirender Chemikalien zu entfernen. Gegenwärtig benutzt man am häufigsten zu diesem Zweck alkalische Lösungen von Pyrogallol (Liebig, Hempel), Chromchlorür (CrCl_2 -Otto v. d. Pforten), Phosphor (Lindemann) und Natriumhyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).³⁾ Auch empfahl man zu diesem Zweck Eisenoxydulsalze (Dupasquier) und andere Verbindungen, doch sind die letzten ganz in Vergessenheit gerathen.⁴⁾

Für genaue Bestimmungen auf eudiometrischem Wege sind specielle, äusserst complicirte und kostspielige Apparate erforderlich. Die Analyse selbst dauert einige Tage und setzt besondere Vorrichtungen und grosse Uebung voraus. Alle Modificationen, welche zur Beschleunigung und Vereinfachung der Analyse vorgeschlagen wurden, verringern mehr oder weniger den Grad der Genauigkeit des Verfahrens, so dass dasselbe schliesslich nur für technische Zwecke verwendet werden kann (Winkler, Hempel, Bunte u. A.). In jedem Falle ist die eudiometrische Methode selbst in ihrer einfachsten Modification nur einem kleinen Kreise von Forschern zugänglich, welche in gut eingerichteten Laboratorien arbeiten können.

1) Bunsen, Gasometrische Methoden, 1877, S. 79.

2) Jolly, Die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der atmosph. Luft (Abhandlung d. k. bayer. Akad. d. Wissenschaften, II. Cl., XIII., 2. Abth., 1878) und Kreusler, Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosph. Luft. Landwirthschaftl. Jahrbücher, 1875, S. 305. Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, N. F., Bd. 6, S. 537.

3) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 1890, S. 114.

4) Muspratt's Encyclopäd. Handbuch der technischen Chemie, Bd. V, S. 914, 1896.

Bis jetzt ist unseres Wissens noch keine Methode zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen durch Titiren vorgeschlagen worden, die hinreichend genau wäre, und die, dank ihrer Einfachheit, nicht nur Chemikern von Fach zugänglich wäre, sondern auch Leuten, welche gezwungen sind, oft die Dienste der analytischen Chemie in Anspruch zu nehmen, wie z. B. Hygienikern, Technikern u. A.

Im Jahre 1888 schlug Winkler ein einfaches, bequemes und genaues Verfahren vor zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs, das auf der Oxydation des Manganoxyduls zu Manganoxyd durch den Sauerstoff beruhte.¹⁾ Das Winkler'sche Verfahren wurde von uns eingehenden Prüfungen und einer detaillirten Untersuchung unterzogen und erwies sich in der That als sehr genau, einfach und rasch ausführbar, weshalb wir es auch für die sanitäre Praxis empfohlen.²⁾

Im vorigen Jahre (1897) wurde dieselbe Methode mit einer unwesentlichen Aenderung von anderer Seite vorgeschlagen, und zwar von Romijin, wie es scheint, vollkommen unabhängig von Winkler und zu demselben Zweck, d. h. zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs.³⁾

Im Laufe dieses Jahres versuchten wir, Manganoxydul auch zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen zu verwenden und arbeiteten folgendes Verfahren zur Bestimmung deselben aus.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellsch., 1887, XXI, S. 2843 u. 1889, XXII, S. 1764.

2) Г. В. Хлопинъ. Къ методикѣ опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода. М. 96. Diss. u. G. W. Chlopin, Untersuchungen über die Genauigkeit des Winkler'schen Verfahrens zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs im Vergleich mit der gasometrischen Methode. Archiv f. Hygiene, Bd. XXVII, Heft 1 (Bericht an die chem. Abth. der Moskauer Gesellsch. für Naturwissenschaften, Astronomie und Geographie, 10. Nov. 1895).

3) G. Romijin, R. tr. ch. P. B. 1876, Referat im Journal der russ. Gesellsch. für Physik u. Chemie, 1897, Bd. XXIX, Nr. 9, S. 246.

Princip.

Manganoxydul wird von gasförmigem Sauerstoff in Gegenwart von Jodkalium zu Manganoxyd oxydirt. Wenn man nach Beendigung der Oxydation Manganoxyd in Salzsäure löst, so wird aus dem vorher gebildeten Manganchlorid Chlor entwickelt, welches aus Jodkalium eine äquivalente Menge Jod ausscheidet. Letzteres wird, wie allgemein gebräuchlich, mit Natriumthiosulfat titirt. Die Reaction zerfällt nach Winkler in folgende Phasen:

1. $2 \text{ Mn Cl}_2 + 4 \text{ Na OH} = 4 \text{ Na Cl} + 2 \text{ Mn (OH)}_2$
2. $2 \text{ Mn (OH)}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Mn (OH)}_3$
3. $2 \text{ Mn (OH)}_3 + 6 \text{ H Cl} = 2 \text{ Mn Cl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$
4. $2 \text{ Mn Cl}_3 + 2 \text{ K J} = 2 \text{ Mn Cl}_2 + 2 \text{ K Cl} + 2 \text{ J.}$

Mithin entsprechen 2 Atome Jod einem Atom Sauerstoff. Da hier ein Ueberschuss von Manganoxydul vorhanden ist, so erscheint als Endproduct der Oxydation das sog. rothe intermediäre Manganoxyd (Mn_3O_4).

Reagentien.

1. Eine wässerige Lösung von Manganchlorür ($\text{Mn Cl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$), welche in 100 ccm 40 g Salz enthält. Das Manganchlorür darf kein Eisen enthalten.
2. Ein Gemenge von Natronlauge und Jodkalium: 30,0 g $\text{KJ} + 32,0 \text{ g NaOH}$ löst man in Wasser und verdünnt zu 100 ccm. Bei der Bereitung dieses Gemenges muss man erst KJ lösen und dann NaOH hinzufügen; hält man diese Ordnung nicht ein, so bildet sich ein schwer löslicher weisser Niederschlag, den wir nicht näher untersucht haben. Die Natronlauge darf kein salpetrigsaures Natron enthalten und Jodkalium darf mit Salzsäure kein Jod ausscheiden.
3. Concentrirte Salzsäure ohne freies Chlor.
4. $\frac{1}{10}$ normale Lösung von Natriumthiosulfat, welche 25,0 g Salz in 1000 ccm Wasser enthält; 1 ccm einer solchen

Lösung entspricht 0,5592 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerdruck¹⁾.

5. Reines Jod und eine 10proc. Lösung von Jodkalium, oder eine Lösung von Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$) = 3,874 g auf 1 l. Dieses Salz bereitet man nach Volhard²⁾, indem man es umkrystallisiren lässt und dann bei 120° C. bis zum constanten Gewicht trocknet. Zur Titerstellung nimmt man 20 ccm dieser Lösung, welche 0,2 g reinen Jods entspricht und fügt 10 ccm einer 10proc. KJ-Lösung und 5 ccm concentrirter Salzsäure hinzu.

Die Lösungen von Manganchlorür und die Mischung KJ + NaOH müssen mit ausgekochtem destillirtem Wasser bereitet werden. Bei sehr genauen Analysen bereitet man die Mischung KJ + NaOH ex tempore. Hat die Lösung von Manganchlorür längere Zeit gestanden, so genügt es, dieselbe aufzukochen und rasch abkühlen zu lassen. Der Titer des Natriumthiosulfats muss vor jedem Versuch festgestellt werden.

Apparate.

Bei unseren Analysen benutzten wir einfache Glasflaschen von 150 ccm Inhalt mit eingeschliffenen Glasstöpseln. Die Glasstöpsel wurden durch Kautschukstöpsel ersetzt, welche mit zwei Oeffnungen versehen waren. Durch eine dieser Oeffnungen ging eine lange Glasröhre fast bis zum Boden; auf das äussere Ende wurde ein dicht schliessender Kautschukschlauch von 10 bis 15 cm Länge gezogen. Der Kautschukschlauch wurde vorher in Fett durchgekocht, dann an der Glasröhre mit einem dünnen, aber starken Bindfaden befestigt und an dem unteren Ende mit

1) Man kann auch schwächere Lösungen von $Na_2S_2O_3$ nehmen, z. B. 12,5 g auf 1 l, doch sind die Resultate beim Gebrauch nicht genauer, da man zum Titriren nur einen Theil der bei der Bestimmung erhaltenen Jodlösung nehmen muss und dann den Fehler beim Ausmessen und Titriren einigemal multiplicirt.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XVII, S. 642 u. Liebig's Annalen, 198, S. 310.

einem Kitt aus Wachs und Colophonium (wie ihn Prof. Settschenoff empfiehlt) verdichtet. Durch die andere Oeffnung des Stöpsels ging ebenfalls eine Glasröhre, die jedoch kürzer war und gleich unter dem Stöpsel endete, während sie über demselben eine Höhe von ca. 5 cm besass; über dieses Ende wurde gleichfalls ein Kautschukschlauch gezogen, und an beiden Schläuchen wurden Mohr'sche Quetschhähne befestigt. An dem Halse des Kolbens wurde mit einem Diamant eine Marke eingeritzt, bis zu welcher der Kautschukstöpsel reichen musste, sowohl beim Kalibrieren als auch bei den Bestimmungen. Dergleichen wurden die Quetschhähne an bestimmten Stellen, die mit Tinte bezeichnet waren, befestigt.

Kalibrirung der Flaschen.

Die leeren und vollkommen trockenen Flaschen werden zusammen mit den Stöpseln und Quetschhähnen auf einer Wage mit einer Genauigkeit bis 0,01 g abgewogen. Sodann werden sie mit destillirtem Wasser von Zimmertemperatur gefüllt und mit den Stöpseln bis zu den Marken verschlossen, wobei man die Quetschhähne abnimmt, die dann nach der Füllung wieder an den bezeichneten Stellen befestigt werden. Das Wasser, welches in den Gummischläuchen über den Quetschhähnen steht, wird mit Filtrirpapier abgesaugt und die Kolben werden gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung in Grammen ausgedrückt, gibt unmittelbar das Volumen der Flaschen in Cubikcentimetern an.

Zu genauen Analysen haben wir einen einfachen Spezialapparat projectirt, der nach unseren Angaben von der Firma Ritting u. Co. in Petersburg construiert wurde. Der Zweck dieses Apparates ist a) die Kautschukstöpsel durch Glasstöpsel zu ersetzen, b) an Stelle der Kautschukschläuche und der Mohrschen Quetschhähne Glasröhren und Krähne zu setzen, c) das Eingiessen der Reagentien zu beschleunigen, indem die gewöhnlichen Büretten durch besondere Büretten von 20 ccm Inhalt ersetzt wurden; letztere wurden für das obere Ende der langen Röhre angeschliffen. Der Apparat fasst ungefähr 150 ccm. Haben

wir nur das Modell des Apparates erhalten, welches wir noch nicht benutzt haben.

Ausserdem braucht man für die Ausführung der Analyse noch folgende Apparate:

1. vier Büretten mit Krähen, zwei für die Lösungen des Manganchlorürs und $KJ + NaOH$ und zwei genau kalibrierte Büretten für Natriumthiosulfat und Kaliumbichromat.
2. Einen kleinen Blasebalg oder eine Wasserluftpumpe.
3. Ein Barometer.

Ausführung der Analyse.

Bei Untersuchungen der atmosphärischen Luft pumpt man mit einem Blasebalg durch die lange Röhre Luft in den vorher gut mit den Stöpseln verschlossenen und verkitteten Flaschen. In anderen Fällen saugt man das Gasgemenge auf, indem man das obere Ende der langen Röhre mit einer Luftsaugpumpe und das obere Ende der kurzen Röhre mit dem zu untersuchenden Gasgemenge verbindet. Nöthigenfalls leitet man das Gas zum Trocknen oder zur Entfernung unerwünschter Beimengungen vorher durch Trockenvorrichtungen und Absorptionsapparate. Bei unseren Bestimmungen wurde die Feuchtigkeit der Luft mit dem August'schen Psychrometer bestimmt. Während der Füllung mit dem Gasgemenge wurden die Flaschen in Behälter (gewöhnliche Gläser) mit Wasser gestellt, deren Temperatur mit einem genauen Thermometer gemessen wurde, welches in $\frac{1}{10}$ -Grade getheilt und nach einem Normalthermometer verificirt war. Am günstigsten ist es, wenn die Temperatur des Gasgemenges dieselbe ist, wie die Temperatur des Wassers, oder ihr wenigstens sehr nahe kommt. Diese Bedingung ist leicht zu erfüllen. Im Winter, bei einer Temperatur unter 0° , braucht man bei einer Analyse der atmosphärischen Luft die Flaschen nicht in's Wasser zu stellen; man kann die ganze Operation im Freien ausführen und muss den Apparat nur zum Umschütteln ins Zimmer bringen. Wenn die Luft in der Flasche die Temperatur des Wassers erreicht hat, verbindet

man den Schlauch der langen Röhre mit dem Ende einer Bürette und fügt aus derselben rasch, ohne die Flasche aus dem Wasser zu nehmen, 15 ccm der Manganchlorürlösung von der oben erwähnten Concentration hinzu. Die von dem Reagens aus der Flasche verdrängte Luft lässt man ausströmen, indem man für einige Augenblicke den Quetschhahn an der kurzen Röhre öffnet. Nachdem man 15 ccm MnCl_2 hinzugefügt, entfernt man den Schlauch von der Bürette mit Mangan und befestigt ihn an einer zweiten Bürette, in welcher sich eine Lösung von Natronlauge und Jodkalium befindet und fügt ebenso, ohne den Kolben aus dem Wasser zu entfernen, 15 ccm von dieser Lösung hinzu. (Es ist zweckmässig, beide Büretten an einem Stativ zu befestigen.) Nach Beendigung dieser Operationen verschliesst man die Kautschukschläuche mit den Quetschhähnen und ausserdem noch mit Glasstäbchen und schüttelt den Inhalt mit den Händen einige Mal stark durch; auf diese Weise erhält man in der Flasche ein recht leicht bewegliches Gemenge, in welchem sich suspendirtes Manganoxydul befindet. Sodann legt man die Flaschen auf die Seite, um die Absorptionsfläche zu vergrössern und schüttelt, um die Absorption zu beschleunigen, häufig und andauernd, entweder mit den Händen oder vermittelt Schüttelapparate. Wenn die Temperatur der zu analysirenden Luft bedeutend niedriger ist, als die Zimmertemperatur, so muss man die Flasche in den Schnee oder in eine Kältemischung legen, sie dann erst zum Schütteln in's Zimmer tragen und im Lauf der ersten Stunde unter Schnee halten, da die Absorption langsam vor sich geht und in Folge der hohen Aussentemperatur der Druck im Inneren der Flasche sich steigern kann, was nicht wünschenswerth ist.

Anzeichen für das Eintreten des Endmoments der Reaction.

Schon beim Beginn des Schüttelns ändert sich die Farbe der Emulsion in der Flasche, sie geht von Weiss in Braun und dann allmählich fast in Schwarz über. Diese schwarzbraune Färbung entsteht in Folge der Bildung von Manganoxyd und vielleicht auch Superoxyd und hält so lange an, als sich noch

im Gasgemenge Sauerstoff befindet und der Prozess der Absorption noch stattfindet. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit tritt ein scharf markirter Uebergang der schwarz-braunen Färbung in eine gelb-braune ein; letztere erinnert an die Farbe von gekochter Chokolade oder von gestossenen Ziegeln. Das Erscheinen dieser gelb-braunen Färbung, welche sich bei weiterem Schütteln und Stehen nicht verändert, dient eben als Anzeichen für das Eintreten des Endmoments der Reaction. Allem Anschein nach hängt die Aenderung der Farbe damit zusammen, dass sich rothes intermediäres Manganoxyd bildet und zwar auf Kosten des Manganoxys, welches aus dem Oxydul in Folge der Oxydation desselben durch den Sauerstoff entsteht, und auf Kosten des Ueberschusses an Manganoxydul, welcher an der Reaction nicht theilnimmt. Der Prozess der Absorption ist, wenn man häufig umschüttelt und Apparate von 150 ccm Inhalt benutzt, etwa nach 4 bis 5 Stunden zu Ende. Das Schütteln mit Automaten trägt nicht wesentlich zur Beschleunigung der Reaction bei. Um uns vollkommen davon zu überzeugen, dass aller Sauerstoff absorbirt sei, liessen wir auch nach Aenderung der Farbe die Flaschen ruhig 12 Stunden lang stehen, gewöhnlich die Nacht über. Bei dem Gebrauch von Kautschukschläuchen und Stöpseln ist es nicht rathsam, die Kolben länger als eine Nacht stehen zu lassen, da Manganoxyd von dem Kautschuk theilweise reducirt wird.

Nach Ablauf dieser Zeit bringt man mit einer 25 ccm fassenden Pipette concentrirte Salzsäure durch die lange Röhre in den Kolben. In Folge des verringerten Drucks in dem Apparat dringt die Säure, sobald man den Quetschhahn an der langen Röhre öffnet, rasch in die Flasche, wobei darauf zu achten ist, dass kein Luftbläschen von aussen hineingelangt; nun schliesst man den Quetschhahn, schüttelt ein wenig den Inhalt des Apparates, legt den Kolben auf die Seite und lässt ihn so einige Minuten liegen, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Man erhält auf diese Weise Jod in Jodkalium gelöst und titirt dasselbe, nachdem man Stärkelösung hinzugefügt, mit Natriumthiosulfat, bis

die blaue Farbe verschwindet; hat man $\frac{1}{10}$ normale Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$, so titriert man, ohne den Inhalt aus dem Apparat zu entfernen. Bei schwächeren Lösungen bringt man die Flüssigkeit aus dem Apparat in eine Flasche mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel von 300 ccm Inhalt und fügt 100 ccm Wasser hinzu.

Berechnung der bei der Analyse erhaltenen Resultate.

Um das Volumen des zu untersuchenden Gasgemenges zu bestimmen, muss man kennen:

a) den Barometerstand zu der Zeit, als die Probe entnommen wurde, und denselben auf 0° reduciren; bezeichnen wir ihn mit V^0 ,

b) die Temperatur der zu untersuchenden Luft — t^0 ,

c) das Volumen der Luft bei der Temperatur t^0 , d. h. den Inhalt des Apparates, den man zur Analyse benutzt, nennen wir es — V^t ,

d) falls man das Gasgemenge, bevor man es in den Apparat geleitet, nicht getrocknet hat, so muss man die absolute Feuchtigkeit bestimmen und dieselbe in Millimetern der Quecksilbersäule ausdrücken, die auf diese Weise gefundene Feuchtigkeit bezeichnen wir mit — h ,

e) das gefundene Volumen des Gasgemenges bei 0° und normalem Druck — V^0 ,

f) den Ausdehnungscoefficienten der Gase — α ,

g) die Menge der bei der Analyse verbrauchten Reagentien = 30 ccm.

Nach einer bekannten Formel finden wir

$$V^0 = \frac{(V^t - 30)(B - h)^1}{(1 + \alpha t) \cdot 760}$$

Nehmen wir an, wir hätten beim Filtriren des ausgeschiedenen Jods n ccm einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung von Natriumthiosulfat verbraucht und jeder Cubikcentimeter derselben entspricht 0,5592 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerdruck, so

1) Man kann die Berechnung erleichtern, wenn man die Tabellen von Landolt und Börnstein braucht. Physikalisch-chemische Tabellen, 1894, 2. Aufl.

ist die Menge des Sauerstoffs — X , welche in dem Volumen V^0 enthalten ist und in Volumprocenten ausgedrückt wird —

$$X = \frac{0,5592 \cdot n \cdot 100}{V^0}.$$

Die Fehler, welche bei dem Verfahren vorkommen können.

1. Die Lösungen von Manganchlorür und die alkalische Jodkaliumlösung enthalten, obgleich sie mit ausgekochtem Wasser bereitet werden, dennoch gewisse Mengen von gelöstem Sauerstoff. Diesen Fehler kann man auf Grund folgender Daten annähernd berechnen: nach König und Kraus enthält 1 l Wasser nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen bei einer Temperatur von 100°C . — 0,13 — 0,14 ccm Sauerstoff, bei langsamem Erkalten enthält dasselbe Wasser nach 4 Stunden 2,24 ccm Sauerstoff¹⁾; andererseits enthält Wasser, in welchem Sauerstoff bis zur Sättigung gelöst ist, nach Winkler bei 15°C . — 7 ccm Sauerstoff auf 1 l.²⁾ Nehmen wir an, die Löslichkeit des Sauerstoffs in den Lösungen von MnCl_2 und $\text{KJ} + \text{NaOH}$ sei gleich der Löslichkeit desselben in destillirtem Wasser, so finden wir, dass in 30 ccm dieser Lösungen, wenn dieselben aus ungekochtem und mit Sauerstoff gesättigtem Wasser bereitet werden, bei 15°C . — $\frac{7 \times 30}{1000} = 0,21$ ccm Sauerstoff enthalten sind; werden die Lösungen aus gekochtem und dann abgekühlten Wasser bereitet, so enthalten sie $\frac{0,14 \times 30}{1000}$ bis $\frac{2,24 \times 30}{1000}$, d. h. 0,0042 bis 0,0672 ccm Sauerstoff.

Bereitet man daher die Lösungen ex tempore aus gut ausgekochtem Wasser und kühlt sie rasch ab, so kann man den Fehler bis auf $\frac{4}{1000}$ ccm reduciren, d. h. bis auf 0 und Maximum bis auf 0,0672 ccm. Fasst unser Apparat 150 ccm und bestimmen wir beispielsweise den

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie, XIX (1880), H. III, S. 260—268.

2) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch., 1889, XXII, S. 1764.

- Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft, so müssen wir um 0,067% mehr Sauerstoff erhalten, als er de facto in der Luft vorhanden ist. Dieser Fehler ist nicht grösser, als der Fehler, welchen man bei der Bestimmung des Sauerstoffs nach der eudiometrischen Methode erhält; in Wirklichkeit ist er noch geringer, da die Löslichkeit des Sauerstoffs in concentrirten Lösungen von Manganchlorür und $\text{KJ} + \text{NaOH}$ bedeutend geringer ist, als in destillirtem Wasser.
2. Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Jodkalium werden Spuren von Jod ausgeschieden. Man erhält einen Fehler, und zwar ein Plus, doch ist derselbe beim Gebrauch von reinen Präparaten und frisch bereiteten Lösungen so gering, dass man ihn vernachlässigen kann.
 3. Die Einwirkung des Manganoxys auf die Kautschukschläuche und Stöpsel ergibt einen Fehler im entgegengesetzten Sinne. Dieser grösste Fehler ist nicht constant und kann daher nicht genau bestimmt werden (jedenfalls nicht mehr als — 0,5%). Hält man die oben angeführten Bedingungen bei der Ausführung der Analyse ein, so wird der Fehler sehr klein sein; vollkommen beseitigt wird er bei dem Specialapparat.
 4. Bringt man das Gemenge ($\text{KJ} + \text{NaOH}$) in den Apparat, in welchen man schon vorher MnCl_2 gegossen, so steigt die Temperatur im Innern des Apparates, da bei der Bildung von Mn(OH)_2 Wärme frei wird. Nehmen wir aber an, dass unser Gemenge selbst um 1°C . erwärmt wird, so muss bei einem Volumen von 100 ccm der Fehler (im Sinne des Minus) in Hundertstel Procenten schwanken. Diesen Fehler kann man bis auf ein Minimum reduciren, wenn man möglichst rasch $\text{KJ} + \text{NaOH}$ eingiesst, den Apparat ins Wasser stellt und nicht weniger als 150 ccm von dem Gasgemenge nimmt.
 5. Die Luft in dem Apparat wird durch die Körperwärme des Experimentirenden, während er die Reagentien hinzufügt, erwärmt. Rasches Eingiessen und Aufstellen des Apparates im Wasser beseitigt diesen Fehler vollkommen.

6. Fehler beim Titiren in Folge des Gebrauches von concentrirter Natriumthiosulfatlösung. Ein Fehler von $\pm 0,1$ ccm beim Titiren bedingt ein Schwanken der Resultate bei der Bestimmung des Sauerstoffs zwischen $\pm 0,055$ ccm. Gebraucht man ein und dieselben gut calibrirten Büretten mit dem Erdmann'schen Schwimmer und arbeitet möglichst sorgfältig, so kann dieser Fehler bis auf 0 reducirt werden.

Berücksichtigt man alle diese Fehlerquellen, mit Ausnahme der sub 3 angeführten, und nimmt man an, dass der Sauerstoff vollkommen von dem Mangan absorbirt wird, so müsste man auf Grund theoretischer Erwägungen erwarten, dass die Resultate, welche man bei der Bestimmung des Sauerstoffs nach der eben beschriebenen Methode erhält, die factischen Resultate um 0,05 bis 0,10 % übertreffen. In der Praxis ist, infolge des Gebrauches von Apparaten mit Kautschukstöpseln, dieses jedoch nicht der Fall.

Controle des Verfahrens.

Zur Controlle unseres Verfahrens bestimmten wir nach dem Beispiel Prof. Setschenoff's und anderer Autoren¹⁾ den Sauerstoffgehalt der äusseren atmosphärischen Luft, welcher nach den genauesten Untersuchungen sich als sehr beständig erweist.

Unsere Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Atmosphärische Luft aus dem Hof des hygienischen Instituts.

	Volumproc. Sauerstoff		Volumproc. Sauerstoff
1. 25. Februar	20,86	5. 19. März	20,90
2. 4. März { a) 20,87 }	20,88	6. 2. April	21,08
{ b) 20,89 }		7. 10. April	20,97
3. 8. März { a) 20,88 }	20,91	8. 1. Juni	20,75
{ b) 20,94 }		9. 2. Juni	20,91
4. 13. März	20,95	10. 5. Juni	20,84
			Im Mittel 20,905

1) M. Schaternikoff und J. Setschenoff, Ein Beitrag zur Gasanalyse. Zeitschr. f. physikal. Chemie, XVIII, 4, 1895, Separ.-Abdruck.

II. Zimmerluft aus dem hygienischen Laboratorium.

Im Januar.		Im Februar.	
	Volumproc. Sauerstoff		Volumproc. Sauerstoff
1.	20,89	10.	20,46
2. { a) 20,61 } { b) 20,62 }	20,615	11.	20,58
3.	20,96	Im März.	
4.	20,99	12.	20,79
5.	20,79	13.	20,56
6.	20,89	14. Vor den praktischen Ueb-	
7.	20,61	ungen mit den Studenten:	
8. { a) 20,70 } { b) 20,67 }	20,685	a) — 20,80 } 20,81	
9. { a) 20,52 } { b) 20,56 }	20,54	b) — 20,81 }	
		15. 3 Stunden nach den Ueb-	
		ungen:	
		a) — 20,60 } 20,62	
		b) — 20,63 }	
		Im Mittel 20,758 %.	

Zum Vergleich wollen wir die eben angeführten Daten mit den genauesten von anderen Autoren ausgeführten Bestimmungen des Sauerstoffgehalts der Luft zusammenstellen.

Der Sauerstoffgehalt der Luft in Volumprocenten:

		im Mittel	
Nach unseren Bestimmungen Sauerstoff			
in der äusseren Luft	20,75 bis 21,08	20,905	
Nach unseren Bestimmungen Sauerstoff			
in der Zimmerluft	20,46 » 20,99	20,758	
Nach Bunsen ¹⁾	20,84 » 20,97	20,96	
» Kreusler ²⁾	20,867 » 20,991	20,92	
» Hempel ³⁾	20,86 » 21,00	20,93	
» Mendelejeff ⁴⁾ auf Grund aller			
genauen Analysen	20,88 » 20,99	20,92	

1) R. Bunsen, Die gasometrische Methode, S. 85—92.

2) Biedermann, Centralblatt, 1885, H. 10. Wiedemann's Annal. N. J., Bd. 6, S. 537. Ber. chem. Ges., 20, 991.

3) Derselbe, Centralblatt, 1888, XVII, H. 2. Ber. chem. Ges., 18, 267.

4) Менделѣевъ. Основы Химіи, 1895, стр. 168.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass die Resultate, welche wir auf Grund unseres Verfahrens erhielten, im Vergleich mit den nach den genauesten Methoden ausgeführten Bestimmungen des Sauerstoffgehalts der äusseren atmosphärischen Luft als durchaus befriedigend bezeichnet werden müssen.

Wenn man weiter den mittleren Sauerstoffgehalt der äusseren Luft, welchen wir auf Grund unseres Verfahrens bestimmt, — 20,90% mit der mittleren Zahl für die Zimmerluft — 20,758% zusammenstellt, und besonders wenn man die Bestimmungen des Sauerstoffs im Zimmer vor den praktischen Uebungen — 20,81% (No. 14) und nach denselben — 20,62% (No. 15) mit einander vergleicht, so kann man die Hoffnung aussprechen, dass diese Methode bei Bestimmungen en masse die Möglichkeit geben wird, sehr unbedeutende Schwankungen in dem Gehalt an Sauerstoff zu constatiren.

Auf Grund alles bisher Gesagten halten wir uns für berechtigt, unsere äusserst einfache Methode, wie sie eben beschrieben worden ist, für sanitäre und technische Analysen zu empfehlen.

Ueber die Resultate bei der Anwendung unseres Spezialapparates und über einige weitere Vervollkommnungen in der Methodik werden wir seinerzeit Bericht erstatten.
