

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVI. Jahrgang 1886.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1887.

In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte
der
königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 2. Januar 1886.

Herr A. v. Baeyer hält einen Vortrag:

„Ueber die Synthese des Acetessigäthers
und des Phloroglucins.“

Herr C. v. Voit theilt die Hauptresultate einer in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Jacob G. Otto aus Christiania ausgeführten Untersuchung „über die Ansammlung von Glykogen in der Leber und im Gesamtorganismus bei Fütterung mit verschiedenen Zuckerarten“ mit.

Sitzung vom 6. Februar 1886.

Herr H. Seeliger macht eine Mittheilung „über den neuen Stern im Andromeda-Nebel“.

Herr C. v. Voit bespricht einige weitere in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Jac. G. Otto aus Christiania ausgeführte Versuche „über die Ansammlung von Glykogen in der Leber nach Aufnahme verschiedener Zuckerarten“, woran Herr v. Baeyer einige Bemerkungen „über die chemische Zusammensetzung von Dextrose, Laevulose und Mannit“ anreicht.

Sitzung vom 6. März 1886.

Herr A. Vogel hielt einen Vortrag:

„Zur Geschichte der Phosphoreudiometrie.“

Vor einer Reihe von Jahren habe ich durch Versuche nachgewiesen, dass das Leuchten des Phosphors in der Luft durch einige Substanzen vermindert oder gänzlich aufgehoben werde. „Ueber die mannichfachen Hindernisse, welche bei Anwendung des Phosphors als eudiometrisches Mittel zu beachten sind.“ (Sitzung der mathematisch-physikalischen Classe der kgl. Akademie der Wissenschaften 14. März 1840.) Zu den von Graham und Davy bezeichneten Stoffen, welche das Leuchten des Phosphors in der Atmosphäre beeinflussen — Graham hatte namentlich Terpentinöl-Dampf, einige flüchtige Oele, Chlorgas, Jod- und Bromdampf in den Kreis seiner Forschung gezogen -- habe ich noch eine Reihe anderer Stoffe, welche in demselben Falle sind, beigefügt. Nach den bisher vorliegenden Versuchen ist die Zahl der Substanzen, welche die Oxydation des Phosphors in der Luft beeinträchtigen oder gänzlich aufheben, eine nicht unbedeutende: Phosphorwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas, Schwefelkohlenstoff, Jod, Brom, Chlor, Stickoxydul, Untersalpetersäure, Sumpfgas, Aethylen, der Dampf von Aether, Alkohol, Steinöl, Terpentinöl, Eupion, Kreosot, Benzol, Theer, flüchtige Oele. Da sich dieser Einfluss auf das Leuchten des Phosphors mitunter schon geltend macht, wenn obengenannte Körper nur in minimaler Quantität in der Luft vorhanden sind, — vor Allen Schwefelkohlenstoff, Aethylen, Terpentinöldampf — so habe ich schon in meiner damaligen Arbeit (vorgelegt in der Sitzung der mathematisch-physikalischen Classe der kgl. Akademie der Wissenschaften vom 14. März 1840) Veranlassung

genommen, darauf hinzuweisen, dass in Folge dieser Versuchsergebnisse die Anwendung des Phosphors als eudiometrisches Mittel sehr beschränkt werden müsse, da man bei Analysen von Luft- und Gasarten zu keinem zuverlässigen Resultate gelangen dürfte, wenn von den erwähnten Stoffen, die eine so entschiedene Wirkung auf das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoff ausüben, sich mitunter auch nur Spuren in der zu untersuchenden Luft befinden.

Die Bedenken, welche Angesichts dieser Thatsachen sich der Zuverlässigkeit des Phosphoreudiometers entgegenstellten, konnten indess anfangs immerhin nur secundärer Natur sein, da ja der Phosphoreudiometer damals durchaus keine allgemein ausgedehnte Anwendung gefunden hatte. Das ursprüngliche Verfahren bei quantitativer Bestimmung des Sauerstoffs durch Phosphor bestand bekanntlich darin, dass man ein oben geschlossenes graduirtes Glasrohr über Wasser mit der zu untersuchenden Luft füllte, hierauf ein Stück Phosphor auf einer Glasspitze befindlich einschob, die Mündung des Rohres mit einem dichten Korke unter Wasser schloss und sodann wenigstens 24 Stunden vor Licht geschützt stehen liess. Beim Oeffnen unter Wasser trat dann ein dem durch Absorption des Phosphors verschwundenen Sauerstoff entsprechendes Volumen Wasser ein. Der Phosphoreudiometer, nachdem derselbe im Laufe der Jahre manche Umänderung und Verbesserungen erfahren, ist heutzutage durch die von Otto Lindemann (*Zeitschrift für analytische Chemie* 1879, 158) angegebene Methode zu einer praktisch gestalteten erhoben worden. Nach dieser Methode wird ein gemessenes Luftvolumen über eine grössere Menge Phosphor in dünnen Stangen, ungefähr $\frac{1}{2}$ Kilogramm, im langsamen Strome durch ein Haarrohr geleitet. Man lässt den nach der Absorption verbliebenen Gasrest in die Messröhre zurücktreten und ermittelt die Volumabnahme, welche dem Sauerstoffgehalte der untersuchten Luft entspricht. Mit der in ausgedehnterem Maasstabe angewendeten Sauerstoff-

bestimmung durch Phosphor mussten selbstverständlich auch die früheren Beobachtungen über die Hindernisse, welche sich der Oxydation des Phosphors entgegenstellen, zur Geltung und Beachtung gelangen. Winkel bezeichnet schon in seinem ausgezeichneten Werke: „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase“ es als den grössten Mangel des Phosphor-Eudiometers, dass sehr viele Stoffe die Wirkung des Sauerstoffs auf Phosphor zu verlangsamen, ja gänzlich aufzuheben, im Stande sind. „Es kann desshalb vorkommen, dass man in verhältnissmässig sauerstoffreichen, aber Spuren der hindernden Gase und Dämpfe enthaltenden Luftarten gar keinen Sauerstoff findet und desshalb haftet an der Methode der Sauerstoffbestimmung durch Phosphor das Gefühl der Unsicherheit.“ Dagegen bei der Untersuchung der freien atmosphärischen Luft kann man die Phosphormethode (a. a. O.) mit vollem Vertrauen anwenden, sowie auch zur Sauerstoffbestimmung in der Grundluft der Phosphoreudiometer nicht verworfen wird.

In letzterer Beziehung ist im forstlichen Laboratorium der kgl. Universität von meinem verehrten Freunde und Collegen, Professor Dr. Ebermayer, eine interessante Beobachtung gemacht worden, welche ich zur vorläufigen Mittheilung zu bringen, mir erlauben möchte. Wiederholt hatte sich nämlich bei Untersuchung von Grundluft, ungefähr 1 Meter unter der Bodenfläche genommen, die Phosphormethode als unstatthaft ergeben, indem sich mitunter gar kein Sauerstoff oder nur in auffallend geringen Mengen ergab, während durch die Methoden mit Pyrogallussäure oder durch Wasserstoffgas mit Palladium Asbest die gewöhnlichen Resultate erzielt werden konnten. Hiernach dürften unzweifelhaft sich im Boden hin und wieder Substanzen befinden, welche wie oben angegeben, auf das Verhältniss des Sauerstoffs zum Phosphor Wirkung ausüben. Am nächsten liegt es wohl als solche Substanzen in diesem Falle Kohlenwasserstoffe,

Sumpfgas u. a. anzunehmen. Nicht bei jeder Grundluft hat sich der Phosphoreudiometer unbrauchbar gezeigt. Nach den bisherigen Versuchen scheint vorzugsweise Moorboden, Gartenboden, überhaupt im Allgemeinen vorwaltend humoser Boden, zur Phosphoreudiometrie sich am wenigsten zu eignen. Seiner Zeit werden zur vollständigen Aufklärung des Gegenstandes weitere Versuche vorgelegt werden können.

Professor Ebermayer wird demnächst zur vollständigen Aufklärung des Gegenstandes weitere Versuche mitzutheilen in der Lage sein. Da zur Zeit vielfach Luftuntersuchungen vorgenommen werden, so dürfte vielleicht diese kleine Notiz Veranlassung geben, von anderer Seite die Mittheilung ähnlicher Resultate hervorzurufen, wesshalb ich diese Beobachtungen zur vorläufigen Veröffentlichung bringe im Anschluss an meine frühere Arbeit, gleichsam als praktischen Nachtrag jener Versuche, seit deren Ausführung gegenwärtig nahezu ein halbes Jahrhundert (März 1840), verflossen ist. —

Herr A. v. Baeyer spricht über Succinylobernsteinsäureäther.

Herr C. v. Voit berichtet über in seinem Laboratorium im Gange befindliche Ernährungsversuche an einem Vegetarianer und theilt einige der dabei erhaltenen Resultate mit.
