

Die

Veränderlichkeit in der Zusammensetzung

der

atmosphärischen Luft.

Von

Ph. v. Jolly.

Die
Veränderlichkeit in der Zusammensetzung
 der
atmosphärischen Luft.

Von
Ph. v. Jolly.

Die eudiometrischen Versuche über die Zusammensetzung der Luft geben so übereinstimmende Resultate, dass man geneigt ist, die kleinen Abweichungen, welche die einzelnen Versuche zeigen, unvermeidlichen Fehlerquellen zuzuschreiben. Es waren zunächst Wägungen der Luft, welche mir diese Annahme zweifelhaft erscheinen liessen. Luft, stets am gleichen Orte — in einer Entfernung von 2 Kilometer von der Stadt geschöpft —, zeigte je nach den herrschenden Windrichtungen im Gewichte eines Liter Abweichungen bis zu einem Milligramm, also von einer Gewichtsgrösse, welche die Waage mit aller Sicherheit erkennen lässt.

Zunahme oder Abnahmen im Gewichte eines Liter trockener kohlen-säurefreier Luft deuten Aenderungen in der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an, deren Betrag in Procenten ausgedrückt, sich durch einfache Rechnung ergibt, sobald die specifischen Gewichte der Bestandtheile bekannt sind. Regnault ¹⁾ fand als Mittel aus zahlreichen mit bekannter Exactheit ausgeführten Versuchen für die Gewichte von 1 Liter

atmosphärischer Luft	1,293187	Gramm,
Sauerstoff	1,429802	„
Stickstoff	1,256167	„

Bezeichnet x das Volumen des in einem Liter Luft enthaltenen Sauerstoffgases, also $1-x$ das des Stickgases, so hat man:

$$x \cdot 1,429802 + (1 - x) 1,256167 = 1,293187.$$

Es berechnet sich hiernach x zu 0,2132, daher der Sauerstoffgehalt nach Procenten ausgedrückt zu 21,32. Der Sauerstoffgehalt wäre hier-

1) Mémoires de l'Académie des Sciences. Tom. XXI. p. 158. Paris 1847.

nach beträchtlich höher, als der nach irgend einer der eudiometrischen Untersuchungen gefundene. Brunner fand für Luft geschöpft in Bern, 20,80, Lewy in Kopenhagen 20,79, Marignac in Genf 20,81, Bunsen in Heidelberg 20,96, Regnault in Paris 20,90 bis 21,0. Der Unterschied ist nicht unbedeutend, er erreicht nahezu ein halbes Procent.

Die von Regnault gefundenen specifischen Gewichte sind die arithmetischen Mittel wiederholt ausgeführter Messungen, aber nicht minder zahlreich und minder exact sind die eudiometrischen Messungen. In beiden Richtungen ist Gelegenheit gegeben, nach bekannter Methode die Grösse des wahrscheinlichen Fehlers zu berechnen, und in beiden Fällen ergibt sich, dass derselbe noch nicht 0,01 eines Procentes überschreiten könnte. Es liegen also in dem einen oder in dem anderen Verfahren, vielleicht auch in jedem der Verfahren, constante nach einerlei Seite hin wirkende nicht aufgedeckte Fehlerquellen. Im Allgemeinen wird man geneigt sein, den Resultaten, die sich auf die Bestimmung der specifischen Gewichte stützen, die mindere Verlässigkeit zuzuschreiben. Indess werden erst wiederholte, unter Einengung der Fehlerquellen ausgeführte, Messungen die Entscheidung bringen können.

Lassen auch nur wenige Probleme sich namhaft machen, in welchen ein Unterschied von einem halben Procent im Sauerstoffgehalt der Atmosphäre von entscheidendem Einflusse wäre, so hat es doch immer ein Interesse, den thatsächlichen Bestand festzustellen, auch wenn es nur darauf ankommen sollte, zu erkennen, in welcher Ausdehnung ein Wechsel im Sauerstoffgehalt der Atmosphäre sich an einerlei Ort zur Zeit geltend macht, um hiermit eine Basis zum Vergleich für andere Orte und andere Zeiten zu gewinnen. Es liegen keine Erscheinungen vor, aus welchen man schliessen könnte, dass in historischer Zeit eine Aenderung in der Zusammensetzung der Atmosphäre sich vollzogen habe, es liegen aber auch keine Messungen vor, die für eine solche Behauptung einen Anhaltspunkt bieten. Wollte man einen solchen gewinnen, so müsste die Sicherheit in den Messungen viel weiter gehen, als die dermalen erreichbare. Eine Aenderung von auch nur ein Hundertel Procent würde gegenüber dem Gesamtvorrath an Sauerstoff in der Atmosphäre im organischen Leben sicher keine erkennbare Wirkung äussern. Und doch wäre eine Abnahme von ein Hundertel Procent bei der etwas über 4 Milliarden

Cubic-Kilometer betragenden Atmosphäre gleichbedeutend mit einem Verbrauch von beiläufig 80000 Cubic-Kilometer des vorhandenen Vorrathes von Sauerstoff. Ein jährlicher Verbrauch von 1 Cubic-Kilometer, also von 1000 Millionen Cubic-Meter würde erst nach 80000 Jahren eine Abnahme von 0,01 Procent des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre zur Folge haben. Gleichwohl ist es wahrscheinlich, dass an der Erdoberfläche sich weit grössere Schwankungen geltend machen. Je nach dem Oxydations- und Reductionsprozesse in verschiedener Ausdehnung auftreten, werden die Schwankungen im Sauerstoffgehalt grösser oder kleiner werden, und wird eine grössere oder kleinere Zeit vergehen bis ein Beharrungszustand sich wieder hergestellt hat.

Eine erneuerte Untersuchung zur Feststellung des fraglichen Wechsels im Sauerstoffgehalt der Atmosphäre ist erst dann angezeigt, wenn mit der anzuwendenden Messmethode eine grössere Einengung der unvermeidlichen Fehlerquellen zu erreichen ist.

Die Methode, welche sich auf die Bestimmung der specifischen Gewichte der Luft und der Bestandtheile der Luft gründet, ist nicht angewendet, sie ist aber naheliegend, und verspricht bei der Vervollkommnung, welche in der Construction der Waage¹⁾ erreicht ist, exacte Resultate. Waagen mit Spiegelablesung machen es möglich bei der Maximalbelastung von 1 Kilogramm mit einmaliger Wägung eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ Milligramm zu erreichen. Ein Glaskolben von 1 Liter Inhalt fasst etwas über ein Gramm Luft, das Glasgewicht des Kolbens mit Glashahn ist noch nicht 150 Gramm. Die Wägung von 1 Liter Luft wird also erst in der 5. Decimale unsicher. Abweichungen von grösserem Betrage bei Füllungen mit gleichem Gase haben also nicht ihren Grund in der Unsicherheit der Waage, sie hängen von der Natur des Gases oder auch von den, zur Füllung erforderlichen, Experimental-Arbeiten, Entleerung des Kolbens, Druckbestimmung des Gases bei 0° der Füllung, etc. ab. Versuche mit Gasen, die stets auf gleiche Weise bereitet sind, belehren über die Summe der Fehlergrössen. Es wird sich zeigen, dass dieselben $\frac{1}{12000}$ der Gewichtsgrösse von 1 Liter Gas nicht überschreiten.

1) Das bei dem Gebrauch der Waage mit Spiegelablesung zu beachtende Verfahren habe ich in der Abhandlung „Anwendung der Waage auf Probleme der Gravitation“ Denkschriften der k. Ak. d. Wiss. B. XIII, Abth. I angeführt.

Regnault wendete Glaskolben, mit Messingfassung und Hahnverschluss, von nahezu 10 Liter Inhalt an. Das Gewicht des Glasballons war über ein Kilogramm. Es sind nicht ausdrücklich Messungen zur Bestimmung der Empfindlichkeit und Richtigkeit der Waage namhaft gemacht, es ist aber angegeben, dass die Gewichte gleicher Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck Abweichungen von beiläufig $\frac{1}{2000}$ zeigen. Es ist also mit Waagen verbesserter Construction mit Kolben von nur 1 Liter Inhalt die Fehlergrösse eine mindestens 6mal kleinere. Ueberdiess sind alle Arbeiten mit Kolben von nur 1 Liter Inhalt ohne Vergleich leichter ausführbar als mit Kolben von 10 Liter. Auch reichen die Mittel der gewöhnlichen Ausrüstung eines Laboratoriums zu Messungen dieser Art aus. Eine gut ausgeführte Waage für 200 Gramm Maximalbelastung genügt zu den Messungen.

Im Uebrigen wurde die zuerst von Regnault eingeführte Methode, der Tarakolben von gleichem Volumen mit den Gaskolben, benützt. Die Messungen werden mit derselben vollkommen unabhängig von den mit der Temperatur und dem Druck der Atmosphäre veränderlichen Gewichtsverlusten der Kolben, sie sind eben auf beiden Seiten stets die gleichen.

Der Tarakolben wurde zunächst durch Zugiessen einiger Tropfen Quecksilber zu gleichem absolutem Gewichte mit dem Gaskolben gebracht. Zur Prüfung auf die Gleichheit der Volumina wurden die Kolben nach Art der Nicholsonschen Areometer ausgerüstet, d. h. es wurden Waagschalen durch Drähte in passender Weise mit den Kolben verbunden, und die Auflagegewichte ermittelt, welche zur Eintauchung bis nahe zur Mündung der Kolben erforderlich waren. Durch Einziehen oder Auftreiben des in diesen Versuchen nach offenen Tarakolbens ist mit geringer Uebung im Glasblasen eine grosse Annäherung in der Gleichheit der Volumina zu erreichen. Das Volumen des Tarakolben, den ich benützte, zeigte schliesslich gegen den des Gaskolbens nur eine Differenz von 0,06 cub. Centimeter. Die Spitze des Tarakolbens wurde zugeschmolzen. Bei geschlossenem Hahn des Gaskolbens zeigten die Kolben auf die Waage gebracht einen von der Temperatur und dem Druck der Luft ganz unveränderlichen Ausschlag.

Das Programm für die Versuchsanordnung ist höchst einfach. Der Gaskolben wird leer und wird gefüllt mit Gas gewogen. Die Differenz

der Gewichte ist das Gewicht des Gases von der Temperatur Null und von dem Drucke, bei welchem die Füllung erfolgte.

Zur Entleerung des Kolbens wurde die Quecksilber-Luftpumpe verwendet, und die Verdünnung wurde in allen Fällen auf einen Druck von 0,02mm zurückgeführt, eine Verdünnung welche mit der Pumpe leicht und sicher erreichbar ist. Fig. 1 zeigt die Anordnung der Pumpe. Sie unterscheidet sich von der im Jahre 1865 publicirten Beschreibung¹⁾ nur dadurch, dass in das Abflussgefäß, welches durch einen Gummschlauch mit dem Evacuirungsgefäße verbunden ist, die Luft nur durch eine mit Chlor-Calicum gefüllte Röhre A eintreten kann. Das Quecksilber kömmt also nur mit trockener Luft in Berührung, und wird mit dem Gebrauch der Pumpe vollkommen ausgetrocknet. Befördert wird diese Austrocknung, wenn man durch die Austrocknungsrohre B Luft wiederholt in das Evacuirungsgefäß eintreten lässt. Ohne diese Austrocknung des Quecksilbers und der Gefäße bleiben Dämpfe zurück, die eben nicht erlauben den Druck restirenden Gases zu messen und die störend auf das Resultat der Versuche einwirken.

Ist der Druck auf hundertel eines Millimeters herabgesunken, so ist die Druckdifferenz direkt am Barometer der Luftpumpe nicht mehr messbar. Ein einfacher Versuch macht ihn aber messbar. Man bestimmt vorausgehend das Verhältniss des Volumens der in den Bohrungen, in den Hähnen und im Heberbarometer der Pumpe enthaltenen Luft zu dem Volumen des Evacuirungsgefäßes. Das Abflussgefäß wird zu diesem Zwecke in die Höhe gezogen bis das Quecksilber eine Marke a am Halse des Evacuirungsgefäßes tangirt. Der zu entleerende Kolben wird mit geschlossenem Hahne luftdicht auf der Mündung des Tellers mit Siegelwachs — einer Mischung von Wachs und venetianisch Terpentin — befestigt. Alle Kanäle sind bis zur Marke a mit Luft vom Drucke des Barometerstandes gefüllt. Lässt man das Ausflussgefäß herab, so dehnt sich die Luft in das Evacuirungsgefäß aus, das Barometer der Pumpe fällt und bezeichnet den Druck der ausgedehnten Luft. An der benützten Pumpe fiel, während der Ausgangsdruck 720 mm war, das Barometer auf 6 mm, die Ausdehnung war also eine 120fache. Wird bei nun offenem Hahn des zu entleerenden Kolbens mit Verdünnung der Luft in bekannter

1) Die Pumpe ist in Carls Repertorium der Physik B. 1 von Georg Jolly beschrieben.

Art fortgefahren bis am Heberbarometer der Druck nicht mehr ablesbar ist, und wird hierauf bei geschlossenem Hahn des Gaskolbens das Quecksilber durch in die Höheziehen des Ausflussgefäßes bis zur Marke a gebracht, so wird die verdünnte Luft um das 120fache comprimirt. Steigt hiermit das Heberbarometer auf 2,5 mm, so war die Verdünnung $\frac{2,5}{120} = 0,02$ mm.

Man könnte auch, wie dies bei Regnault's Versuchen der Fall ist, bei einer minder weit reichenden Verdünnung der Luft stehen bleiben, und den noch vorhandenen Druck von dem der Füllung in Abzug bringen. Es sind aber dann die Fehler zweier Barometerablesungen im Resultate enthalten, die sich leicht zu 0,1 mm summiren können, während nach der bezeichneten Methode der Fehler der einen der Ablesungen sicher unter 0,02 herabsinkt.

Die Waage war mit Spiegelablesung versehen. Bei einer Belastung von 142 Gramm — dem Gewichte der Glaskolben — ergab ein Zulagegewicht von 1 Milligramm einen Ausschlag von 9,8 Scalentheilen. Ein Scalentheil entspricht also einer Gewichtszunahme von 0,102 mg.

Die Methode der Wägung war die der Vertauschung der Gewichte. Ein Beispiel wird das eingehaltene Verfahren erläutern. In dem folgenden Schema ist durch K der Kolben mit Glashahn, und durch T der Tarkolben bezeichnet.

Schale links	Schale rechts	Scale
K + 1,272	T	757,2
T	K + 1,272	753,2

Die Differenz der Scalentheile ist 4,0. Ein Zulagegewicht von $4,0,102 = 0,408$ mg in der Schale rechts würde den Ausschlag von 753,2 auf 757,2 erhöhen. Man hat also auch

Schale links	Schale rechts	Scale
K + 1,272	T	757,2
T	K + 1,272408	757,2

und erhält hieraus

$$K = T - 1,272204.$$

Auch diese Zahl bedarf noch einer Correctur wegen der Abweichungen der benützten Platingewichte von ihrem Sollwerthe. Für den gewöhnlichen Gebrauch sind die käuflichen Platingewichte genügend genau abgeglichen, sie weichen aber alle mehr oder minder von ihrem Sollge-

wichte ab. Für den Gebrauch zu exacten Gewichtsbestimmungen ist es daher unerlässlich die Gewichtstücke zu prüfen und den Befund in einer Correctionstabelle niederzulegen. Für die von mir gebrauchten Gewichtstücke ergab sich:

Sollgewicht	Normalgewicht
0,5 ₁ g	= 0,5 g - 0,304 mg
0,5 ₂	= 0,5 - 0,120
0,2 ₁	= 0,2 - 0,008
0,2 ₂	= 0,2 - 0,083
0,1	= 0,1 - 0,029
0,05	= 0,05 + 0,023
0,02 ₁	= 0,02 - 0,011
0,02 ₂	= 0,02 - 0,012
0,01	= 0,01 - 0,055
Reiter 0,01	= 0,01 + 0,097

Die im angeführten Falle benützten Gewichtstücke waren 0,5₁, 0,5₂, 0,2₁, 0,05, 0,05, 0,02₁ und der Reiter am Hebelarme von der Länge 0,2 des Wagebalkens. In Normalgewicht ausgedrückt ist demnach

$$K = T - 1,271803.$$

Die nicht corrigirte Zahl war 1,272204, also um 0,401 mg zu gross.

Versuche mit Sauerstoff.

Die Bereitung des Sauerstoff erfolgte auf elektrolytischem Wege. Das Gas, welches man im Beginn der Elektrolyse erhält, ist in doppelter Weise verunreinigt, es ist mit dem vom Wasser absorbirten Stickgase gemischt, und ist zum Theil ozonisirt. Je länger dauernd der elektrolytische Process fortgeführt wird, um so vollständiger wird alles Stickgas ausgetrieben. Nach 24 stündiger Dauer der Elektrolyse erscheint das Stickgas vollkommen beseitiget. Die Zersetzung des Ozons wird ebenso vollständig durch Leitung des Gases durch eine in Glühhitze erhaltene Glasröhre erzielt. Durch eingeschaltete Austrocknungsröhren war für vollständige Austrocknung des Gases gesorgt.

Zur Entleerung des Kolbens wurde die Quecksilberluftpumpe benützt, und ebenso wurden die Zuleitungs- und Austrocknungsröhren, um jede Beimischung von Luft auszuschliessen, wiederholt mit Sauerstoff gefüllt und wieder entleert.

Zwei andere Fehlerquellen können durch die, im Versuch einzu-

waschen des Kolbens mit Wasser und mit Weingeist hat bei häufiger Wiederholung eine Gewichtsverminderung zum Erfolge. Sie ist unbedeutend, tritt aber nach häufiger Wiederholung des Abwaschens messbar auf. Andererseits können beim Füllen des Kolbens Staubtheile aus der Austrocknungsröhre mit übergeführt werden. Es erzeugt diess eine Gewichtszunahme. Beide Aenderungen im Gewichte des Kolbens erfolgen also im entgegengesetzten Sinne, und treten daher nach einmaliger Operation nur um so unbedeutender auf. Wird die Ordnung eingehalten den Kolben zuerst gefüllt und darauf entleert zu wägen, so sinkt der Betrag der Fehler auf ein Minimum zurück.

I	Gewicht des Kolbens gefüllt mit O von 0° u.	714,45 mm	K = T + 0,083799
	Gewicht des Kolbens mit O vom Drucke	0,02	K = T - 0,272183
	Gewicht des O von 0° u.	714,43	1,355982
	Gewicht des O von 0° u.	760 mm.	1,442470
II	Gewicht des Kolbens mit O von 0° u.	711,30	K = T + 0,077913
	Gewicht des Kolbens mit O vom	0,02	K = T - 1,272187
	Gewicht des O von 0° u.	711,28	1,350100
	Gewicht des O von 0°	760 mm	1,442579.
III	Gewicht des Kolbens mit O von 0° u.	715,02	K = T + 0,074904
	Gewicht des Kolbens mit O von	0,02	K = T - 0,272180
	Gewicht des O von 0° u.	715,00	1,347084
	Gewicht des O von 0° u.	760 mm	1,442489.
IV	Gewicht des Kolbens mit O von 0° u.	720,42	K = T + 0,095182
	Gewicht des Kolbens mit O vom Drucke	0,02	K = T - 1,272224
	Gewicht des O von 0° u.	720,40	1,367406
	Gewicht des O von 0° u.	760 mm	1,442570.
V	Gewicht des Kolbens mit O von 0° u.	722,02	K = T + 0,098103
	Gewicht des Kolbens mit O vom Drucke	0,02	K = T - 1,272380
	Gewicht des O von 0° u.	722,000	1,370483
	Gewicht des O von 0° u.	760 mm	1,442571.
VI	Gewicht des Kolbens mit O von 0°	706,93	K = T + 0,069659
	Gewicht des Kolbens mit O vom Drucke	0,02	K = T - 1,272188
	Gewicht des O von 0° u.	706,91	1,341847
	Gewicht des O von 0° u.	760 mm	1,442562.
VII	Gewicht des Kolbens mit O von 0° u.	693,79	K = T + 0,044552
	Gewicht des Kolbens mit O vom Druck	0,02	K = T - 1,272222
	Gewicht des O von 0° u.	693,77	1,316774
	Gewicht des O von 0° u.	760 mm	1,442478.

Für das Gewicht des Sauerstoffgases von 0° und 760 mm, welches der Kolben bei der Temperatur 0° fasst, wurde nach der Reihe erhalten:

1,442470
 1,442579
 1,442489
 1,442570
 1,442571
 1,442562
 1,442478

Mittel 1,442545

Der wahrscheinliche Fehler des Mittels berechnet sich zu $\pm 0,000013$.

Versuche mit Stickstoff.

Zur Bereitung des Stickstoffes wurde trockene kohlensäurefreie atmosphärische Luft über in Glühhitze erhaltene Kupferdrahtnetze geleitet. Die orientirende Versuche liessen eine, indess leicht zu beseitigende, Fehlerquelle erkennen. Die Kupferdrahtnetze, die vorangehend durch Wasserstoffgas reducirt sind, halten Wasserstoffgas absorbirt zurück. Man erhält, wenn nicht für vollständige Entfernung des Wasserstoffgases gesorgt wird, wechselnde und stets zu kleine Gewichte. Wird die Verbrennungsröhre mit den reducirten Drahtnetzen mit Hülfe der Luftpumpe entleert, und wird, während Glühhitze eingetreten ist, die Luftpumpe in Thätigkeit erhalten, so ist in kurzer Zeit das Wasserstoffgas vollständig entfernt. Die Zuleitung der trockenen Luft erfolgt nach der Entfernung des Wasserstoffes. Man erreicht das gleiche Ziel, wenn man auf die reducirten Netze ein nicht reducirtes folgen lässt, es erfährt dies durch das ausgetriebene Wasserstoffgas eine Reduction. Durch eine darauf folgende Austrocknungsröhre wird der sich bildende Wasserdampf zurückgehalten.

Der Glashahn des Kolbens war vor dem Gebrauch zu der folgenden Versuchsreihe gereinigt und neu eingefettet. Der s. g. optische Contact lässt leicht erkennen, ob die gleichförmige Vertheilung des Fettes erfolgt und ein vollkommener Verschluss gesichert ist. Der Kolben kann ohne Erneuerung der Einfettung des Hahnes zu einer ganzen Reihe von Versuchen verwendet werden.

I Gewicht des Kolbens gefüllt mit N von 0° u. 715,61 Druck		K = T — 0,076251
Gewicht des Kolbens mit N vom Druck	0,02	K = T — 1,271673
Gewicht des N von 0° u. 715,59	1,195422	
Gewicht des N von 0° u. 760 mm	1,269609	
II Gewicht des Kolbens gefüllt mit N von 0° u. 717,95		K = T — 0,072568
Gewicht des Kolbens mit N vom Druck	0,02	K = T — 1,271690
Gewicht des N von 0° u. 717,93	1,199122	
Gewicht des N von 0° u. 670 mm	1,269389	

III Gewicht des Kolbens sgefüllt mit N von 0° u. 714,54	K = T — 0,078400
Gewicht des Kolbens mit N vom Drucke 0,02	K = T — 1,271749
Gewicht des N von 0° u. 714,42	1,193349
Gewicht des N von 0° u. 760 mm	1,269307
IV Gewicht des Kolbens gefüllt mit N von 0° u. 716,60	K = T — 0,074836
Gewicht des Kolbens mit N vom Drucke 0,02	K = T — 1,271695
Gewicht des N von 0° u. 716,58	1,196924
Gewicht des N von 0° u. 760 mm	1,269449
V Gewicht des Kolbens gefüllt mit N von 0° u. 711,78	K = T — 0,082659
Gewicht des Kolbens mit N vom Drucke 0,02	K = T — 1,271768
Gewicht des N von 0° u. 711,76	1,188936
Gewicht des N von 0° 760 mm	1,269515.
VI Gewicht des Kolbens gefüllt mit N von 0° u. 710,27	K = T — 0,084423
Gewicht des Kolbens mit N vom Druck 0,02	K = T — 1,271768
Gewicht des N von 0° u. 710,25	1,186345
Gewicht des N von 0° u. 760 mm	1,269443
VII Gewicht des Kolbens gefüllt mit N von 0° u. 717,36	K = T — 0,073524
Gewicht des Kolbens mit N vom Drucke 0,02	K = T — 1,271745
Gewicht des N von 0° u. 717,34	1,193221
Gewicht des N von 0° u. 760 mm	1,269478.

Für das Gewicht des Stickstoffgases von der Temperatur 0° und dem Drucke 760 mm, welches der Kolben bei der Temperatur 0° fasst, wurde nach der Reihe erhalten:

1,269609
1,269389
1,269307
1,269449
1,269515
1,269443
1,269478
Mittel <u>1,269455</u>

Der wahrscheinliche Fehler des Mittels berechnet sich zu $\pm 0,000024$, ist also doppelt so gross als der für die Gewichtsbestimmung von Sauerstoff erhaltene, immerhin macht er sich aber erst in der 5. Decimale geltend. Da in beiden Fällen die gleiche Waage und die gleiche Methode der Wägung angewendet wurde, so wird man den Grund der grösseren Abweichungen in den Zahlen für N wohl nur darin zu suchen haben, dass die vollständige Reinheit der elektrolytisch erzeugten O grösser ist,

als die des N, welches unter Entziehung des Sauerstoffes der Luft bereitet wurde.

Versuche mit atmosphärischer Luft.

Die Luft wurde, wie schon erwähnt, stets an demselben Orte, in einer Entfernung von beiläufig 2 Kilometer von der Stadt, geschöpft. Es diente hierzu ein Glasballon mit einer Ausrüstung wie Fig. 3 dies erläutert. Der Ballon war luftleer gemacht. An Ort und Stelle war es also nur nöthig einen der Hähne zu öffnen und nach der Füllung wieder zu schliessen. Im Ballon befanden sich einige Stücke Aetzkali. Zum Abfüllen wurde durch a Quecksilber eingelassen, und durch b die Luft durch eine Austrocknungsröhre in den Glaskolben geleitet. Die Austrocknungsröhre war vorausgehend mit der Luftpumpe evacuirt.

Die Ordnung der Versuche wurde dahin abgeändert, dass Füllung und darauf folgende Wägung unter fünf verschiedenen Druckgrössen, wie solche die jeweiligen Barometerstände bei den Füllungen mit sich brachten, vollzogen wurden. Vor der ersten Füllung und nach der letzten Füllung wurden die luftleer gemachten Kolben gewogen. Die Differenzen der beiden Wägungen des leeren Kolbens lassen die Fehlergrenzen erkennen, welche in Verbindung mit den Fehlerquellen der Waage nach allen zwischen liegenden Operationen sich geltend machen, und die Abweichungen der Gewichte der Luft, reducirt auf 0° und 760 bezeichnen die Fehlergrenzen der unter verschiedenen Drucken gefüllten Kolben. Die letzteren sind die grösseren, weil die Fehlerquellen der Barometerablesungen hinzutreten. Für das Gewicht des leeren Kolbens wurde das arithmetische Mittel der beiden Wägungen zu Grund gelegt.

I Luft geschöpft am 10. October. Barometer 715,7.

Gewicht des leeren Kolbens $K = T - 1,272413$

Druck	Gewicht der Luft von 0°.	Druck	Gewicht der Luft von 0°
713,90	1,226512	760	1,305713
713,03	1,224692	„	1,305367
711,44	1,222128	„	1,305545
715,11	1,228420	„	1,305532
714,00	1,226511	„	1,305529
			Mittel <u>1,305537</u>

Gewicht des leeren Kolbens $K = T - 1,272345$.

II Luft geschöpft am 27. October. Barometer 711,9

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,272345			
Druck	Gewicht der Luft von 0°	Druck	Gewicht der Luft mit 0°
711,71	1,222672	760	1,305631
714,98	1,228302	„	1,305644
713,62	1,226067	„	1,305752
717,41	1,232352	„	1,305512
717,66	1,233002	„	1,305743
			Mittel 1,305656

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,272385

III Luft geschöpft am 10. November. Barometer 704,0. Föhn.

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,272385			
701,43	1,204287	760	1,304845
698,64	1,199627	„	1,304987
712,82	1,223928	„	1,304937
711,97	1,222528	„	1,304909
717,57	1,231972	„	1,304818
			Mittel 1,304999

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,272443

IV Luft geschöpft am 21. November. Barometer 716,8.

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,273015. Der Hahn war neu eingefettet.

721,95	1,239726	760	1,305065
720,18	1,236882	„	1,305242
714,56	1,227232	„	1,305273
715,52	1,228882	„	1,305274
711,40	1,221652	„	1,305110
			Mittel 1,305193

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,273317

V Luft geschöpft am 5. December. Barometer 710,2.

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,273317			
707,16	1,214748	760	1,305515
707,12	1,214688	„	1,305525
707,26	1,214938	„	1,305532
707,30	1,215188	„	1,305729
704,20	1,209938	„	1,305645
			Mittel 1,305589

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,173404

VI Luft geschöpft am 14. December. Barometer 720,8.

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,273404			
Druck	Gewicht der Luft von 0°	Druck	Gewicht der Luft von 0°
722,94	1,241924	760	1,305588
722,01	1,240224	„	1,305481
720,96	1,238321	„	1,305376
721,01	1,239397	„	1,305601
713,15	1,225098	„	1,305581
			Mittel 1,305525

Gewicht des leeren Kolbens K = T — 1,273463.

Nachdem die angewendete Methode sich als brauchbar zu exacten Messungen bewährt hatte, wurden nach gleichem Schema beinahe durch alle Monate des Jahres Luftproben der Wägung unterzogen. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zugleich unter Angabe der jeweils herrschenden Windrichtung, bei welcher die Luft geschöpft wurde, verzeichnet.

Datum	Gewicht	Windrichtung
2. Januar	1,305035	S.W.
24. Januar	1,305754	N.O.
9. Februar	1,305281	N.W.
16. Februar	1,305099	W.
7. März	1,305157	N.W.
18. März	1,305014	S.
9. Mai	1,305200	O.
18. Mai	1,305131	O.
7. Juni	1,305046	W.
29. Juni	1,305397	W.
15. Juli	1,305239	N.W.
22. Juli	1,305594	N.
2. August	1,305296	N.O.
29. August	1,305469	N.O.
11. Septbr.	1,305075	W.
17. Septbr.	1,304931	Föhn.

Die Differenzen der Gewichte der Luftproben sind nicht unbeträchtlich, sie gehen bis zu 0,9 mg, sind also nicht auf Unsicherheiten in den Wägungen zurückzuführen, sondern drücken eine Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Atmosphäre aus. Das grösste Gewicht war bei anhaltendem N.O.-Wind zu 1,305744, und das kleinste bei anhalten-

dem Föhn zu 1,304899 gefunden. Die Zusammensetzung der Luft, welche diesen Gewichten zukömmt, lässt sich, gestützt auf die Gewichte gleicher Volumina von O und N, einfach berechnen. Das Gewicht des O wurde gefunden zu 1,442545 und das des N. zu 1,269455. Bezeichnet wieder x das Volumen des Sauerstoffs der bei anhaltendem Polarstrom geschöpften Luft, also $1-x$ das des Stickstoffs, so hat man

$$x \cdot 1,442545 + (1-x) \cdot 1,269455 = 1,305744,$$

daher $x = 0,20965$. In Procenten ausgedrückt ist also der Sauerstoffgehalt:

$$20,965.$$

Für die unter anhaltendem Föhn geschöpfte Luft hat man

$$x \cdot 1,442545 + (1-x) \cdot 1,269455 = 1,304899,$$

daher $x = 0,20477$. In Procenten ausgedrückt ist also bei anhaltendem Aequatorialstrom der Sauerstoffgehalt kleiner und nur

$$20,477.$$

Die Versuche waren im Jahre 1875—76 ausgeführt, sie waren durch ganz andere Fragen veranlasst und wurden nur nebenbei aufgenommen. Da nach diesen Wägungen die Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Atmosphäre viel beträchtlicher sind, als dies nach den eudiometrischen Messungen zu erwarten war, so war es angezeigt, auf Contralversuche bedacht zu nehmen. Es wurden solche erst im Jahre 1877 unter Anwendung eines Eudiometers, welches man als Kupfer-Eudiometer bezeichnen könnte, ausgeführt. Ich werde gleich auf die Beschreibung des Instrumentes und auf die mit demselben erzielten Resultate zurückkommen. Nur will ich zuvor anführen, dass die Wägungen des O und N sofort auch zur Bestimmung der specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und des Stickstoffgases benutzt wurden. Es war hierzu nur nöthig das Gewicht des Wassers von 4^0 zu bestimmen, welches der Kolben in der Temperatur von 0^0 fasst.

Die Wägungen gaben folgende Resultate:

Gewicht des Glaskolbens.

Schale links	Schale rechts	Thermometer	Barometer	Scale
142,0745	K	7,1	721,57	735,0
K	142,0725	"	"	736,7

Reducirt auf gleichen Ausschlag hat man:

Schale links	Schale rechts	Thermometer	Barometer	Scale
142,074331	K	7,1	721,57	736,7
K	142,0725	"	"	736,7

daher

$$K = 142,073415.$$

Der Kolben wurde mit destillirtem Wasser gefüllt. Eine ebenfalls mit destillirtem Wasser gefüllte Glasröhre war mit der Mündung des Kolbens verbunden, und der Kolben stand mit dieser Ausrüstung über Nacht in gestossenem Eis. Nach Entfernung der Nachfüllröhre war der Kolben bis zur Spitze mit Wasser von 0° gefüllt. Der Hahn wurde geschlossen noch während der Kolben in Eis stand. Da die Temperatur des Waagezimmers 6,4° war, eine Temperatur, bei welcher das Volumen des Wassers immer noch kleiner ist als bei der Temperatur 0°, so war eine Sprengung des Kolbens bei geschlossenem Hahn nicht zu besorgen. Die Wägung ergab:

Schale links	Schale rechts	Thermometer	Barometer	Hygrometer	Scale
1150,305	K	6,4	721,3	65%	743,2
K	1150,292	"	"	"	745,5

Reducirt auf gleichen Ausschlag erhält man:

1150.304760	K	6,4	271,3	65%	745,5
K	1150,292	"	"	"	745,5

daher

$$K = 1150,298380.$$

In beiden Fällen, bei der Wägung des leeren wie bei der des gefüllten Kolbens, sind die Gewichte nach den Sollgewichten des Gewichtssatzes angegeben. Die für den gleichen Gewichtssatz entworfene Correctionstabelle ergibt, dass in Normalgewichten ausgedrückt die erste Zahl um 0,001876 und die zweite um 0,001302 zu erhöhen ist. Man erhält hiernach für das Gewicht des leeren Kolbens

$$142,075291,$$

und für das Gewicht des mit Wasser von 0° gefüllten Kolbens

$$1150,299682.$$

Das scheinbare Gewicht des Wassers von 0° ist hiernach

$$1008,224391.$$

Die Differenz der Gewichtsverluste des Wassers und der Gewichtsstücke — vergoldete Messingstücke vom specifischen Gewicht 8,4 — berechnet sich zu 1,06248. Im leeren Raume würde man demnach für das Gewicht des Wassers erhalten

$$1009,286871.$$

Endlich ist um das Gewicht des Wassers zu erhalten, welches der Kolben in der Temperatur 0° vom Wasser von der Temperatur 4° fasst, mit dem Quotienten der Dichtigkeiten des Wassers von 4° und 0° zu multipliciren. Man erhält

$$\frac{1009,286871}{0,999876} = 1009,412.$$

Der Kolben fasst bei einem Inhalte von 1009,412 Cub.-Centimeter 1,442545 g Sauerstoff, und 1,269455 Stickstoff. Man erhält hiernach für die geog. Breite von München von $48^{\circ} 8'$ und der Höhe von 515 Meter über der Meeresoberfläche das Gewicht

$$\begin{aligned} \text{eines Liter Sauerstoff} &= 1,429094 \\ \text{und eines Liter Stickstoff} &= 1,257614. \end{aligned}$$

Um diese Zahlen mit denen von Regnault erhaltenen zu vergleichen ist die Reduction der Gewichte auf die geog. Breite und die Höhe von Paris über der Meeresoberfläche auszuführen.

Bezeichnet g das Gewicht eines Liter Sauerstoff in der Breite von 45° an der Meeresoberfläche, R den mittleren Radius der Erde = 6366198, und g' das Gewicht in der geographischen Breite φ , und h die Höhe über der Meeresoberfläche, so ist

$$g' = g \frac{1 - \delta \cos 2 \varphi}{1 + \frac{2 h}{R}}$$

Nach der äusserst eingehenden und sorgfältigen Kritik von Lasch¹⁾ ist die Constante $\delta = 0,0025935$.

Für den Ort München in der geog. Breite $48^{\circ} 8'$ und der Höhe $h = 515$ m ist gefunden $g' = 1,429094$. Es berechnet sich hiernach

$$g = 1,4289206,$$

1) Poggendorff's Annalen, Ergänzungsband 87, S. 521.

und das Gewicht eines Liter Sauerstoff in der geog. Breite $48^{\circ} 50' 14''$ von Paris und der Höhe von 60 m berechnet sich zu

1,4293884 g.

Regnault fand 1,429802. Der Unterschied ist 0,41 Milligramm. Die Gewichtsstücke, die ich benutzte, und die Correctionstabeln des Gewichtssatzes stützen sich auf eine Copie des in Berlin aufbewahrten deutschen Urkilogrammes. Regnault führt nicht an, ob für die Gewichtsstücke, die er gebrauchte, eine Correctionstabelle zur Reduction der Sollgewichte auf Normalgewichte in Anwendung gezogen wurde. Es ist daher nicht zu entscheiden ob die Differenz der für ein Liter Sauerstoff erhaltenen Gewichte in den gebrauchten Gewichtsstücken oder in der Verschiedenheit in der Reinheit des Sauerstoff begründet ist.

Das Gewicht eines Liter Stickstoff wurde für München gefunden = 1,257614. Es berechnet sich hiernach das Gewicht eines Liters N für 45° am Meeresniveau zu

1,2574614,

und für Paris

1,2578731.

Regnault fand 1,256167, also ein Gewicht, welches um 1,706 Milligramm kleiner ist. Dieser Gewichtsunterschied lässt sich wohl kaum auf eine etwa unterlassene Reduction der gebrauchten Gewichtsstücke auf die Normaleinheit zurückführen, er ist höchst wahrscheinlich darin begründet, dass dem Stickstoffgase, welches Regnault anwendete, Wasserstoff beigemischt war. Die orientirenden Versuche, die ich mit Stickstoff ausführte, ergaben in den Gewichten Abweichungen in einem Betrage bis zu 3 mg und die erst verschwanden, nachdem für Beseitigung jeder Spur von Wasserstoff gesorgt war.

Die Wägungen der Luft und ihre Bestandtheile liessen den Wechsel in der Zusammensetzung der Atmosphäre erkennen. Dieses Verfahren setzt Vertrautheit mit dem Gebrauch der Waage voraus, ist aber, einmal organisirt, in physikalischen Laboratorien ohne besondere Schwierigkeit ausführbar. Zieht man in Betracht, dass die Zehntel der Milli-

gramme der erhaltenen Gewichte entscheidend sind für die Zehntel im Procentgehalt des Sauerstoff der zu prüfenden Luft, und sind es eben nur die Zehntel der Milligramme, welche in Einzelwägungen noch mit Sicherheit festgestellt werden können, so ist damit zugleich der nach der Wägungsmethode erreichbare Grad der Genauigkeit bezeichnet. Nur gestützt auf wiederholte Wägungen gleicher Luftproben kann grössere Exactheit erreicht werden.

Eine viel weiter reichende Genauigkeit ist von einem eudiometrischen Verfahren zu erwarten, welches sich auf Druckmessungen der Luft vor und nach der Entziehung des Sauerstoffgases gründet. Da beiläufig $\frac{1}{5}$ der Atmosphäre aus Sauerstoff besteht, und da $\frac{1}{760}$ des mittleren atmosphärischen Druckes in Millimetern eine dreizifferige Zahl bildet, und da endlich Druckablesungen noch mit einer Genauigkeit von 0,1 mm ausführbar sind, so wird die Unsicherheit erst in den Hundertel der Procente sich bemerkbar machen. Allerdings werden die Fehlerquellen um so mehr sich häufen, je grösser die Zahl der erforderlichen Einzelablesungen ist. Ein eudiometrisches Verfahren, welches mit zwei Ablesungen die zu messenden Grössen liefert, wird einen Vorzug besitzen vor dem, welches drei oder mehrere Druckbestimmungen erfordert.

In dem Eudiometer, welches ich anwendete, wurde das Sauerstoffgas der Luft durch eine, in Glühhitze versetzte, Kupferspirale entzogen. Der Druck der trockenen kohlenstofffreien Luft wurde in der Temperatur 0° , und nach Entziehung des Sauerstoff wieder in der Temperatur 0° gemessen. Beide Druckbestimmungen reichen zur Berechnung des Procentgehaltes der Luft an O und N aus.

Die Figur 4 erläutert die gebrauchte Anordnung. A ist ein Glasgefäss von beiläufig 100 cub.-cent. Inhalt, und ist zur Aufnahme der Luftproben bestimmt. Es ist einerseits durch eine Schraube a verschliessbar, und andererseits durch einen Dreiweghahn aus Glas bei b absperrbar. Die Mündung c wird mit der Quecksilber-Luftpumpe in Verbindung gebracht, und bei passender Stellung des Dreiweghahnes wird die Entleerung des Gefässes bewirkt. Die Füllung mit Probeluft kann, während der Apparat mit der Luftpumpe verbunden ist, ausgeführt werden.

Zur Erzielung der Temperatur 0° wurde das Gefäss A mit einem Blechcylinder B, der mit gestossenem Eis gefüllt war, umgeben. Der

Blechcylinder ist aus zwei Halbcylindern gebildet, und daher leicht zusammensetzbar und entfernbar. In der Abbildung ist der Cylinder B gesondert gezeichnet.

Zur Messung des Druckes dient ein aus den Glasröhren d und g, die durch einen Gummischlauch verbunden sind, gebildetes Manometer. Die Röhre g ist in der federnden Hülse f verschiebbar, und auf dem Stativ ist eine Spiegelscala mit Millimetertheilung zur Ablösung der Stellung des Quecksilbers in der Monometerröhre g befestiget.

Der Dreiweghahn macht es möglich, das Gefäss A und die Röhre d zugleich mit der Atmosphäre in Verbindung zu setzen. Bei dieser Hahnstellung wird g so lange verschoben, bis das Quecksilber die bei m angeschmolzene Glasspitze tangirt. Der Dreiweghahn wird darauf um 90° in solcher Richtung gedreht, dass A nur noch mit d communicirt. Der abgelesene Barometerstand gibt dann den Druck der Füllung bei 0° , und die an der Spiegelscala abgelesene Stelle des Quecksilbers bezeichnet die Lage der Spitze m.

Die Kupferspirale s wird durch einen elektrischen Strom in Glühhitze versetzt. Ich habe zu den Versuchen Drähte von 60 cm. Länge und 0,5 mm. Durchmesser angewendet. Die Spiralwindungen des Drahtes hatten einen Durchmesser von etwa 1 cm., und waren dicht aneinander anschliessend. Die Abkühlungsfläche wird hiedurch vermindert und der Draht kömmt in lebhaftige Glühhitze. Die Anwendung einer Batterie von drei Kohlenelementen zeigte sich ausreichend.

Die Zuleitung des Stromes erfolgte durch Kupferdrähte von 3 mm. Durchmesser, an deren oberen Enden der Spiraldraht durch Klemmschrauben befestiget ist.

Fig. 5, welche in vergrössertem Maassstabe die Verschlusschraube a darstellt, zeigt zugleich die Art der Leitung des Stromes. Der eine Draht ist direkt an der Stahlplatte, welche die Verschlusschraube bildet, angebracht. Die Stahlplatte bildet also einen Theil des Stromweges. Der zweite Zuleitungsdraht ist durch eine Glasröhre von der Stahlplatte isolirt. Der luftdichte Verschluss wird durch eine Büchse n, die mit geschmolzenem Siegelack gefüllt ist, vollkommen gesichert. Der Lederring zwischen Schraube und Fassung bedarf einiger Achtsamkeit. Er kann bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftdicht schliessen, während

er bei der Temperatur 0° sich nicht mehr ausreichend zeigt. Ein Ueberstreichen der äussern Fuge mit Siegelwachs gibt einen vollkommen sichernden Verschluss.

Der Draht wurde immer nur während 10 Minuten in Glühhitze erhalten. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung ist alles Sauerstoffgas entfernt. Die sich bildende Oxydrinde blättert sich mit jeder Abkühlung grösseren Theiles ab. Es kommen also bei dem erneuerten Glühen immer wieder frische Metallflächen mit dem Gas in Berührung.

Das Sauerstoffgas ist entfernt, wenn nach wiederholtem Glühen keine Druckabnahme mehr zu bemerken ist. Der Blechcylinder wird zum zweiten Male aufgesetzt, wird mit gestossenem Eis gefüllt, und die Röhre g wird in der Art verschoben bis das Quecksilber wieder die Spitze m tangirt. Der Barometerstand vermindert um die, durch die Oxydation des Kupfers bewirkte an der Spiegelscala abzulesende, Druckabnahme gibt den Druck des zurückgebliebenen Stickgases.

Der Kupferdraht ist nach der Art der Herstellung im Ziehblech meist mit einer dünnen Lage Fett überzogen. Dieser Fettüberzug wird leicht und vollständig entfernt, indem man die Spirale vor dem Einsetzen in des Eudiometer durch einen galvanischen Strom auf kurze Zeit in Glühhitze versetzt.

Die Prüfung auf die Leistungsfähigkeit des Eudiometers wurde unter Anwendung zweier verschiedener Füllungen mit Luft, die gleicher Luftprobe entnommen waren, ausgeführt. Man hätte also gleiche Zusammensetzung zu erwarten. Die Differenzen in den Resultaten werden den Einfluss sämtlicher Fehlerquellen auf das Endresultat bezeichnen.

Die Luftprobe war bei herrschendem Westwind bei einem Barometerstand von 709,48 mm. geschöpft.

Vor Entziehung des O	
Druck der Luft im Eudiometer	708,50
Manometer abgelesen an der Spiegelscale	21,0
Nach Entziehung des O.	
Manometer abgelesen an der Spiegelscale	169,7
Differenz der Manometerstände bei $12,2^{\circ}$ des Quecksilbers	148,7
Differenz der Manometerstände bei 0° des Quecksilbers .	148,42
Barometerstand, reducirt auf 0° des Quecksilbers . . .	710,65
Druck des Gases nach Entziehung des O	562,13

Der Druck der Luft war vor Entziehung des O 708,50, und ist bei gleichem Volumen nach Entziehung des O nur 562,23. Auf gleichen Druck reducirt ist nach dem Mariotte'schen Gesetz das Volumen 1 auf das Volumen $\frac{562,23}{708,50} = 0,79355$ zurückgegangen.

In Procenten ausgedrückt hat man dader 79,355 N und 20,645 O.

Nach 24 Stunden wurde der Draht wiederholt in Glühhitze versetzt, und darauf das Gefäß wieder auf die Temperatur 0° zurückgebracht. Es ergab sich

Manometer abgelesen an der Spiegelscale	168,5
Differenz der Manometerstände	147,5
Reducirt auf 0°	147,23
Barometerstand	709,38
Druck des Gases	562,16

In Procenten ausgerechnet erhält man hiernach 79,345 N und 20,655 O.

Ein dritter Versuch ergab nach wiederholtem Glühen des Drahtes 79,350 N und 20,650 O. Die grösste Abweichung ist also 0,01 Procent.

Das Eudiometer wurde entleert und darauf mit Luft, welche der gleichen Luftprobe wie beim vorangehenden Versuche entnommen war, gefüllt. Es ergab sich:

vor Entziehung des O	
Druck der Luft im Eudiometer bei 0°	709,35
Manometer	21,0
nach Entziehung des O	
Manometer	162,0
Differenz der Manometerstände bei 12,7° des Quecksilbers	141,0
Differenz der Manometerstände reducirt auf 0°	140,72
Barometer	703,71
Druck des Gases nach Entziehung des O	562,99

In Procenten ausgedrückt erhält man hiernach 79,366 N und 20,634 O

Nach 24 Stunden und wiederholtem Glühen des Drahtes wurde erhalten

Manometer	160,6
Differenz der Manometerstände bis 16° des Quecksilbers .	139,6
Differenz der Manometerstände reducirt auf 0°	139,25
Barometer	702,20
Druck des Gases nach Entziehung des O	562,95

In Procenten ausgedrückt erhält man hiernach 79,361 N 20,639 O.

Für Luft gleicher Beschaffenheit, welche in zwei getrennten Operationen zur Füllung des Eudiometers verwendet wurde, ergeben die Versuche im Mittel

bei der ersten Analyse 20,650 O,
und bei der zweiten 20,637 O.

Die Differenz ist also nur 0,013 Procent. In der That ist ja auch einzusehen, dass, wenn die Ablesungen der Druckgrößen vor und nach Entziehung des O mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ mm. ausgeführt sind, die Abweichungen in den Bestimmungen des Procentgehaltes 0,02 Procent nicht erreichen werden.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden in den Monaten Juni und Juli, und dann wieder im Oktober und November 1877 Luftproben auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft. Die folgende Tabelle enthält die Resultate nebst Angabe der Barometerstände und der Windrichtungen, bei welchen die Luft geschöpft wurde.

Tag	Sauerstoff in Procenten	Barometer	Windrichtung
13. Juni	20,53	714,03	W.
18.	20,95	717,7	N.
24.	20,73	716,8	NO.
27.	20,65	718,7	NO.
31.	20,69	718,1	NO.
3. Juli	20,66	716,9	O.
17.	20,64	713,1	S.
19.	20,56	713,9	SW.
27.	20,75	719,9	NO.
12. Oct.	20,78	715,7	O.
14.	20,86	720,9	NW.
15.	20,83	719,3	O.
16.	20,75	723,3	O.
21.	20,84	723,0	O.
23.	20,84	710,6	NW.
27.	21,01	721,5	N.
31.	20,85	714,2	W
2. Nov.	20,91	724,1	NO.
10.	20,56	718,2	SO.
13.	20,67	707,0	W.
20.	20,65	708,9	NW.

Die Resultate der eudiometrischen Messungen stimmen mit denen, die auf Grund von Wägungen erhalten wurden, vollständig überein. Nach beiden Messmethoden ergibt sich, dass der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht ganz unbeträchtlichen Schwankungen unterliegt. Die Luftproben des Jahres 1877 zeigen Unterschiede im Sauerstoffgehalt von 21,01 bis herab auf 20,53 Procent, und die im Jahre 1875—76 nach der Wägungsmethode gefundenen grössten und kleinsten Sauerstoffgehalte waren 20,96 und 20,47 Procent. Der grösste Sauerstoffgehalt trat in beiden Jahrgängen unter herrschendem Polarstrom, und der kleinste unter herrschendem Aequatorialstrom oder Föhn auf. Begreiflich ist damit nicht gesagt, dass in allen Fällen, in welchen die Windfahne nach N oder NO zeigt, nothwendig grösserer und bei S. und SW. kleinerer Sauerstoffgehalt, oder dass gar, wie in den extremsten Fällen, sich Unterschiede von 0,5 Procent mit jeder Drehung der Windfahne geltend machen. Je rascher die Windrichtungen wechseln, um so mehr hat man es mit einer Mischung verschiedener Luftmassen zu thun. Aber eben deshalb erhält man in diesen Fällen nie einen so hohen Sauerstoffgehalt wie bei anhaltendem Polarstrom, oder einen so niedern wie bei anhaltendem Aequatorialstrom.

Der Satz der Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung der Atmosphäre ist nicht aufrecht zu erhalten. Schon Regnault¹⁾ hatte die Vermuthung der Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Luft ausgesprochen, und hat es eben deshalb als trügerisch bezeichnet den specifischen Gewichten der Gase das der Luft als Einheit zu Grund zu legen. Gleichwohl hat er das Gewicht eines Liter Luft für die Breite und Höhe von Paris bestimmt und nach bekannter Rechnung das Gewicht eines Liter Luft für die Breite von 45⁰, wie die einer Normal-Constanten abgeleitet.

Es liegen nur die Erfahrungen zweier Jahre vor; nach denselben waren in beiden Jahren die Schwankungen in der Zusammensetzung der Luft nahezu von gleicher Grösse. In dem einen der Jahrgänge war die Methode der Wägungen angewendet. In diesem Falle zeigt sich die Bestimmung der Zehntel des Procentgehaltes abhängig von der Feststellung der Zehntel der Milligramme des Gewichtes von einem

1) Mémoires de l'Académie des Sciences T. XXI, p. 138.

Abh. d. II. Cl. d. k. Ak. d. Wiss. XIII. Bd. II. Abth.

Liter Luft, die Hundertel von den Hunderteln der Milligramme. Mit einer correct ausgeführten Waage kann dies geleistet werden. Immerhin ist aber das Verfahren ein mühsames. Das Kupfereudiometer ist leichter zu handhaben, und gibt, wenn die Druckgrößen auf ein Zehntel eines Millimeters genau bestimmt werden, den Procentgehalt mit der Genauigkeit eines Hundertel Procentes. Ich hatte den mühsameren Weg zuerst eingeschlagen, und suchte des auffallenden Resultates halber nach einer Controle, welche dann eben zur Construction des Kupfereudiometers führte.

Ob von Jahr zu Jahr die Schwankungen stets in gleichen Grenzen erfolgen, und ob im Mittel der Sauerstoffgehalt in jedem Jahre der gleiche ist, wird erst durch eine ausgedehntere Beobachtungsreihe sich feststellen lassen. Zunächst ist es wahrscheinlich, dass ebenso wie die Dauer der Polar- und Aequatorströme an gleichem Orte nicht jedes Jahr die gleiche ist, auch kleine Differenzen im mittleren Sauerstoffgehalt sich von Jahr zu Jahr werden geltend machen. Auch wird man aus den Beobachtungen zweier Jahre schliessen dürfen, dass trotz der reicheren Vegetationsdecke südlicherer Breitengrade die Oxydationsprocesse — vielleicht in Folge der höheren Temperatur — die Reductionsprocesse überwiegen, während umgekehrt der reichere Gehalt an Sauerstoff der Polarströme ein Zurücktreten der Oxydationsprocesse gegen die der Reduction für die nördlicheren Gegenden ausdrückt.

$\frac{1}{10}$ der wickl. Gr.

$\frac{1}{5}$ der wickl. Gr. 74

Fig. 1.

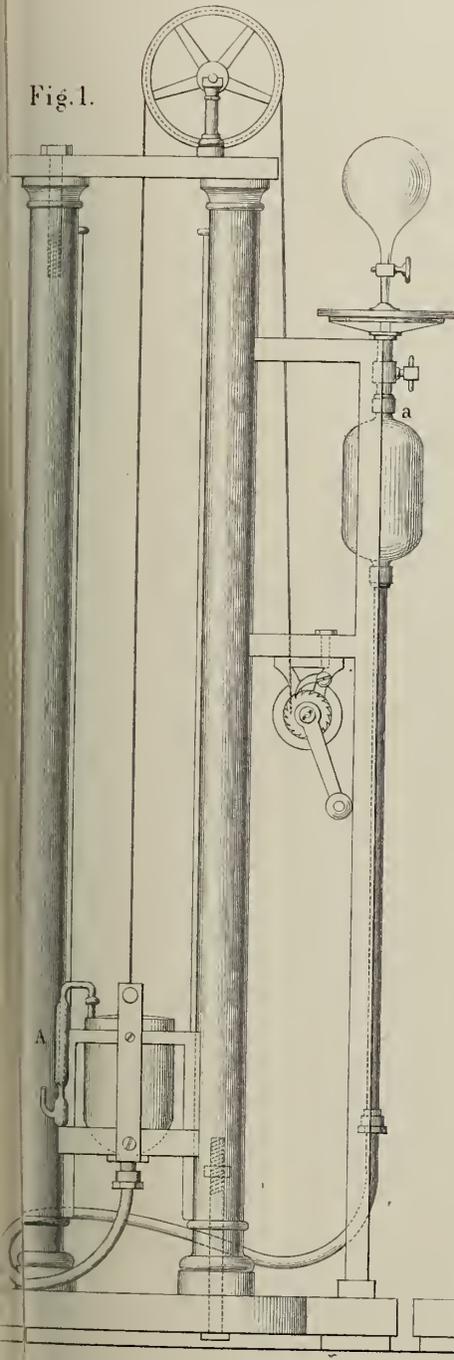


Fig. 2.

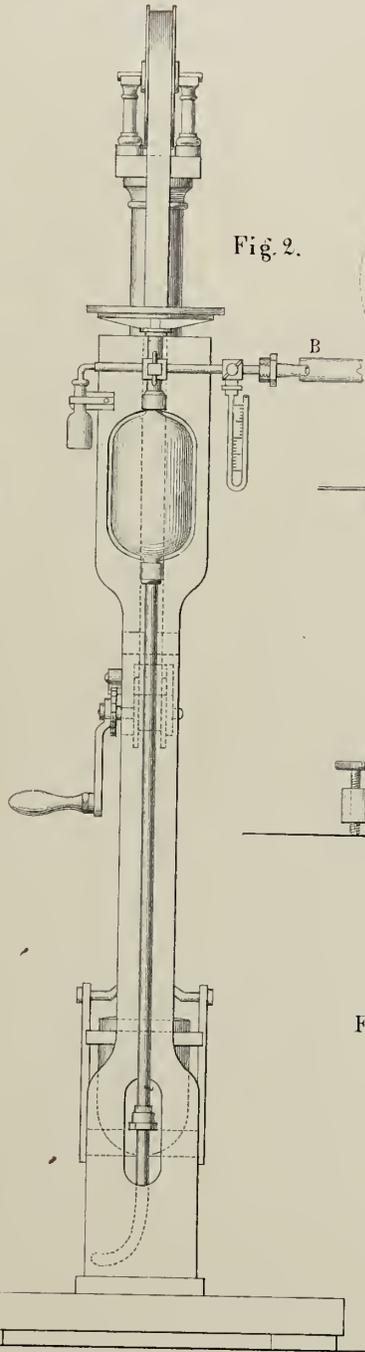


Fig. 4.

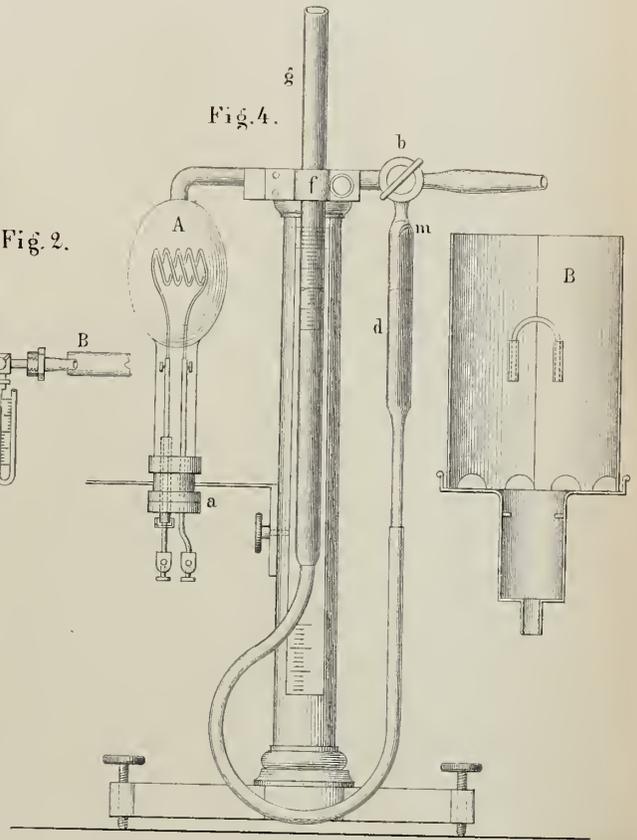


Fig. 5.

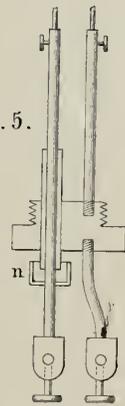
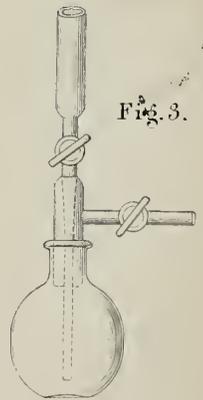


Fig. 3.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften - Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [13_2](#)

Autor(en)/Author(s): Jolly Johann Philipp Gustav von

Artikel/Article: [Die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. 49-74](#)