

211. U. Kreusler: Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 24. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich in einer an anderer Stelle erschienenen längeren Arbeit¹⁾), auf Grund sowohl eigener, in Poppelsdorf angestellter Versuche, als einer kritischen Sichtung des vorhandenen Beobachtungsmateriales, der Nachweis geführt, dass irgend erhebliche Schwankungen in dem Verhältniss der beiden Hauptconstituenten der Atmosphäre, wie solche mehrfach behauptet, ausnehmend selten sein dürften, — falls dergleichen überhaupt vorkommen.

Insbesondere hatte mich eine eingehende Prüfung des v. Jolly'schen Kupfereudiometers belehrt, dass die ganz abnorm wechselnden und gegen die sonstigen Durchschnittsergebnisse auffallend niedrigen Sauerstoffbefunde des genannten Forschers mit grösster Wahrscheinlichkeit auf eine Unterlassung vollkommenen Trocknens der Gase zurückgeführt werden müssen. Mit Einführung einer Wasserdampf absorbirenden Substanz in den Eudiometerraum selbst verschwanden die auch von mir anfänglich stets zu beobachtenden gröberen Differenzen und der Sauerstoffgehalt stellt sich von da ab sehr wesentlich höher, den Durchschnittsangeben Bunsen's, Regnault's u. A. völlig entsprechend.

Gegen eine fast gleichzeitig mit der meinigen erschienene Mittheilung Hempel's²⁾), welcher anfänglich v. Jolly's Zahlen in einigen Fällen bestätigt gefunden zu haben glaubte, hatte ich dasjenige Bedenken geäussert, welches gegen die Anwendung der Pyrogallussäure zu feinern gasanalytischen Zwecke fast von Beginn und nachher häufig genug wiederholt geltend gemacht worden ist.

Hr. Hempel, der meiner Arbeit eine sehr liebenswürdige Beurtheilung angedeihen liess, hatte inzwischen bei vielfach wiederholten Versuchen ähnlich abnorme Fälle gleichfalls nicht mehr beobachtet und war zu Zahlen gelangt, welche denjenigen Bunsen's und Regnault's etc., sowie den in Poppelsdorf ermittelten, so nahe wie nur möglich kommen³⁾). Ich habe daraus die Ueberzeugung gewonnen, dass die Pyrogallolmethode, in der Art wie Hr. Hempel sie gegenwärtig anwendet, wenn auch vielleicht principiell noch nicht absolut einwurfsfrei⁴⁾), doch in ihren Endresultaten den besten sonstigen Me-

¹⁾ Landwirtschaftl. Jahrbücher. Bd. 14, S. 305.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 267.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1800.

⁴⁾ Bedenken gegen die Anwendung der Pyrogallussäure in Fällen, wo höchste Genauigkeit angestrebt wird, und namentlich wo es sich handelt, relativ grosse Sauerstoffmengen aus dem Gasgemisch zu entfernen, hat seitdem

thoden, über die wir zur Zeit verfügen, sich ungefähr gleich stellen dürfte.

Der Anregung des Hrn. Hempel, an einer von ihm geplanten grössern Versuchreihe, welche eine Anzahl geographisch möglichst heterogen vertheilter Beobachtungsstationen umfassen sollte, mich zu betheiligen, habe ich unter diesen Umständen mit um so grösserem Vergnügen Folge gegeben, als Hrn. Hempel's auswärtige Verbindungen ihn in die günstige Lage versetzten, von mehreren exotischen Punkten sachkundig und zu genau der nämlichen Zeitfrist entnommene Proben sich zu verschaffen.

Unvorgreiflich der von Hrn. Hempel für demoächst in Aussicht gestellten zusammenfassenden Publication des Gesammtresultates sei es für heute verstattet, die für Poppeldorf — innerhalb einer verabredeten Beobachtungszeit von 6 Wochen — ermittelten Daten an dieser Stelle zur Kenntniss zu bringen.

Ich bediente mich, wie vordem, des v. Jolly'schen Kupfereudiometers, in der von mir modifizirten (a. a. O. beschriebenen) Gestalt, welche die Umständlichkeiten und Fehler einer gesonderten Barometerablesung ausschliesst. Der Vacuumraum des mit dem Eudiometer in geeigneter Weise verbundenen Manometers ist so reichlich bemessen, dass aus der unterbleibenden Auskochung des Quecksilbers kein nachweisbarer Fehler erwächst, und die Einrichtung neuerdings überdies so getroffen, dass (durch Ablesung an verschiedenen Stellen der Scala) der Expansionsbetrag etwa verbliebener oder nachträglich eingedrungener Luft jederzeit leicht controllirt und nöthigenfalls eliminiirt werden kann. Letzteres erwies sich aber, wie gesagt, als vollkommen entbehrlich; eine am Schluss der Versuchsreihe vorgenommene Prüfung ergab den im Vacuumraum herrschenden Druck in maximo zu 0.03 mm Quecksilber für Messung der ursprünglichen Luft und zu 0.022 mm

B. Tacke u. A. wieder erhoben (Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie 1886, Bd. 36, S. 41; — ein kurzes Referat s. diese Berichte XIX, 793). Obgleich ich um so weniger Grund habe, die Richtigkeit der unter meinen Augen angestellten Versuche des Hrn. Dr. Tacke in Zweifel zu ziehen, als A. Ehrenberg unlängst über die gleiche Erfahrung berichtete (Ztschrft. f. physiol. Chem. 1887, Bd. 11, S. 165), so bin ich doch nicht gemeint, eine ernstliche Bemängelung des Hempel'schen Verfahrens speciell neuerdings hieraus herzuleiten. Hrn. Hempel's spätere Ziffern sprechen hinlänglich für sich selbst und documentiren, dass wenn eine Fehlerquelle tatsächlich vorliegt, diese doch durch die Art der Versuchsanstellung dergestalt compensirt scheint, dass die Endergebnisse nicht nur unter sich vorzügliche Uebereinstimmung, sondern auch eine volle Vergleichbarkeit mit denen anderer Methoden erweisen. Zumal bei dem gegenwärtigen Anlass hat ein Austausch identischer Proben einen Uebereinstimmungsgrad ergeben, wie er innerhalb ein und derselben Methode kaum besser verlangt werden könnte.

für Messung des restirenden Stickstoffs — was das Endergebniss nur mit einem Fehler von 0.0003 pCt. Stickstoff (beziehentlich Sauerstoff) würde belastet haben.

Im Uebrigen bezüglich der Art der Versuchsanstellung auf meine frühere Abhandlung hinweisend, lasse ich hierunter alsbald die Beobachtungsreihe selbst und, daran anschliessend, die — im gegenwärtigen Fall wohl nicht überflüssigen — Belege nachfolgen. Es bleibt nur noch zu vermerken, dass die Luftproben, mittelst sorgfältig evaucirter Gefässer, allemal Nachmittags 2 Uhr 12 Minuten an der nämlichen, frei belegenen Stelle geschöpft und durch sofortiges Zusammelzen des Glases verwahrt wurden. Die meteorologischen Daten, anlangend Temperatur, Luftdruck und Regenfall, sind nicht an Ort und Stelle gesammelt, sondern den Aufzeichnungen der, etwa 1 Kilometer entfernt belegenen, Bonner Sternwarte entlehnt worden.

(Siehe folgende Tabellen auf Seite 994—998.)

Ein Commentar vorstehender Uebersicht ist nahezu überflüssig. Dieselbe bestätigt schlechthin meine früheren Befunde, wonach die Sauerstoffschwankungen trotz heterogenster Einflüsse nur äusserst gering sich darstellten. Für 45 verschiedene Tage, bei wechselndsten Witterungsverhältnissen, bewegt sich das Sauerstoffergebniss dermalen zwischen den Werthen 20.901 und 20.939 als äussersten Grenzen; das Mittel stellt sich — mit 20.922 pCt. Sauerstoff — um eine Kleinigkeit höher als das vormals hierselbst gefundene (20.911).

In Erwägung, dass meine Einzelziffern mit einer Unsicherheit von etwa ± 0.01 pCt. zur Zeit noch behaftet erscheinen, darf man die Wahrscheinlichkeit statuiren, dass der Spielraum thatsächlich vorhandener Unterschiede in Wirklichkeit noch etwas enger sich stellt, als obige Greuzwerthe aussagen.

Wenn demnach die gegenwärtig schärfsten Methoden zu einer wie es scheint nunmehr unumstösslichen, Negation einigermaassen erheblicher Schwankungen des Sauerstoffgehaltes in freier Luft vollauf genügen, so liegt die Sache ganz anders und sehr viel weniger günstig bezüglich der Frage, in wie weit sich erhoffen lässt, die auf ein so kleines Maass reducirten, aber unbestreitbar vorhandenen Unterschiede sicher zu präcisiren und in ihrer Abhängigkeit von den Einflussmomenten — deren man viele und sehr verschiedene bekanntlich hierfür schon in Anspruch genommen — hinlänglich klar zu erkennen.

Wie ich an anderer Stelle ausgeführt habe, bildet, abgesehen von specifisch methodischen Mängeln, die Schärfe der Barometerablesung (oder richtiger gesagt die Constanz der Quecksilbereinstellung) die Grenze des gegenwärtig Erreichbaren. Der betreffende Fehler dürfte indess bei sorgfältig ausgeführter und planmässig oft wiederholter Be-

Witterungsverhältnisse

Datum 1886	Sauerstoff Vol.-pCt.	Temperatur C. ⁰	Baro- meter auf 0° red. mm	im Laufe des Tages		während der Probenahme
				Min.	Max.	
März 31.	—	8.7	17.3	754.1	0.0	Sonnig bei lebhaftem W.
April 1.	20.932	3.8	14.3	764.3	0.5	Ruhiger. Heiterer Himmel.
» 2.	20.928	6.2	19.3	759.6	0.0	Zieml. lebhaft. Wind, meist SSO. Sonnig.
» 3.	20.912	12.5	22.4	756.9	0.0	Windig; Vorm. meist bedeckt, Nm. heller.
» 4.	20.928	10.0	20.5	758.7	5.0	Mäss. Wind; Vorm. bedeckt, später wechselt.
» 5.	20.924	5.9	15.9	758.0	0.0	Mäss. Wind, meist bedeckt.
» 6.	20.920	10.9	13.4	749.7	1.7	Fortwährend bedeckt und regnerisch.
» 7.	20.918	4.8	15.2	757.9	1.7	Zieml. windig, wechselt bewölkt.
» 8.	20.913	8.2	16.6	745.3	0.0	Heftiger Wind mit viel Staub; meist bedeckt.
» 9.	20.907	7.3	12.5	749.5	4.1	Meist bedeckt, jedoch wechselt.
» 10.	20.934	4.3	12.2	750.2	1.2	Schwacher Wind; im ganzen heiter.
» 11.	20.919	4.1	11.3	746.9	0.0	Fast windstill; meist bedeckt.
» 12.	20.915	2.6	12.5	751.2	0.0	Wechselt bedeckt; rauher NO.
» 13.	20.926	4.3	13.9	761.1	0.0	Wechselt bedeckt; mässiger N.
» 14.	20.938	4.3	13.0	760.6	0.0	Theilweise bewölkt, mässiger NW.
» 15.	20.920	3.2	7.8	760.0	0.0	Ganz bedeckt, Wind aus NNO.
» 16.	20.939	3.6	7.4	756.6	0.0	Bedeckt, zieml. leb. NO.
» 17.	20.901 ¹⁾	5.9	12.2	754.9	1.2	Bedeckt, schwacher SO.

¹⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen mit den Ergebnissen 20.891—20.910.

Datum 1886	Sauerstoff Vol.-pCt.	Temperatur C. ⁰	Baro- meter auf 0° red. mm	Witterungsverhältnisse im Laufe des Tages		während der Probenahme
				Min.	Max.	
April 18.	20.928	1.6	15.9	751.6	0.0	Ziemlich still, meist sonnig.
» 19.	20.928	4.4	21.6	748.5	0.0	Fast still, fast immer sonnig.
» 20.	20.938	7.4	15.9	748.8	0.0	Wind aus ONO. Meist bedeckt.
» 21.	20.927	6.7	11.4	752.4	0.0	Sehr wechselnd, doch meist bedeckt.
» 22.	20.923	4.0	16.0	756.7	0.0	Sonnig, mit schwacher Verschleierung.
» 23.	20.918	5.8	19.0	757.7	0.0	Ruhig, fast wolkenlos.
» 24.	20.909	6.3	21.5	756.9	0.0	dsgl.
» 25.	20.923	7.3	20.8	758.5	0.0	dsgl.
» 26.	20.933	5.5	19.3	757.1	0.0	dsgl.
» 27.	20.924	6.9	23.7	751.9	0.0	Wind wechselnd. Sehr sonnig.
» 28.	20.935 ¹⁾	7.2	21.9	747.2	0.0	Anfangs sehr sonnig, später bewölkt.
» 29.	20.916	7.3	9.1	750.3	5.4	Trübe und regnerisch.
» 30.	20.907	4.6	9.6	756.4	0.0	Bis Mittag zieml. bedeckt, später wechselnd.
Mai 1.	20.922	0.0	13.4	759.7	0.0	Sonnig; Wind aus NO.
» 2.	20.914	1.6	11.7	763.9	0.0	Vorwiegend heiter bei rauhem Winde.
» 3.	20.918	0.8	13.8	766.4	0.0	Schwacher Wind, sehr sonnig.

¹⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen mit den Ergebnissen 20.947—20.923.

Datum 1886	Sauerstoff Vol.pCt.	Temperatur C. ^o	Witterungsverhältnisse		Baro- meter auf 0° mm	Regen- fall mm	im Laufe des Tages	während der Probenahme
			Min.	Max.				
Mai 4.	20.916 ¹⁾	0.5	15.2	767.0	0.0	Schwacher Wind, fast wolkenlos.	Sehr sonnig, schwacher N.	
» 5.	20.917	2.1	16.9	767.3	0.0	Wind fortwährend aus N.; fast wolkenlos.	Sehr sonnig, zieml. lebh. N.	
» 6.	20.917	4.3	17.4	764.3	0.0	Schwacher Wind aus NW.; fast wolkenlos.	Sehr sonnig, sanfter NW.	
» 7.	20.918 ²⁾	3.2	18.8	761.4	0.0	dsgl.	dsgl. : staubig.	
» 8.	20.923	9.3	20.3	757.4	0.0	Meist sonnig, doch etwas verschleiert.	Sonnig, schwaeher N.	
» 9.	20.930	8.5	21.1	755.7	0.0	Meist sonnig, durch Höherrauch verschleiert.	Zieml. bedeckt, sanfter N.	
» 10.	20.925 ³⁾	9.8	22.7	750.1	0.0	Meist sonnig, doch ziemlich verschleiert.	Zieml. bedeckt, sanfter NO.	
» 11.	20.926	9.3	18.8	750.6	0.0	dsgl.	Zieml. sonnig; NNO.	
» 12.	20.926 ⁴⁾	12.1	16.8	749.3	1.8	Fast völlig bedeckt nach nächtl. Regen.	Bedeckt, schwaeher NNO.	
» 13.	20.924	13.0	19.8	738.3	7.8	Meist bedeckt und trübe nach vielem Regen.	Bedeckt, doch nicht dunkel. SW.	
» 14.	20.916	12.5	17.5	741.7	0.0	Meist ziemlich bedeckt.	Zieml. bedeckt. SSW.	
» 15.	20.918	8.0	14.0	749.1	5.3	Meist bedeckt, mit Regen und Wind.	Bedeckt, etwas Regen, bei heitigem NW.	

- ¹⁾ Mittel aus 3 Bestimmungen mit den Ergebnissen 20.904—20.931—20.913.
²⁾ » » 2 » » » » » » 20.908—20.927.
³⁾ » » 3 » » » » » » 20.933—20.919—20.923.
⁴⁾ » » 3 » » » » » » 20.928—20.914—20.935.

Belegdaten.

Datum der Probenahme	Manometerablesung					Prozentischer Stickstoffbetrag für die trockene, CO ₂ -freie Luft	
	vor		nach		letztere corrigit ¹⁾		
	° C.	mm	° C.	mm			
April 1.	11.8	703.12	12.0	556.06	555.941	79.068	
» 2.	12.05	694.38	11.45	549.10	549.057	79.072	
» 3.	9.0	708.07	9.0	560.10	560.000	79.088	
» 4.	9.0	691.20	8.0	546.55	546.544	79.072	
» 5.	8.4	714.65	7.0	565.08	565.114	79.076	
» 6.	7.1	720.95	7.7	570.29	570.128	79.080	
» 7.	9.5	729.21	9.7	576.80	576.676	79.082	
» 8.	9.55	718.68	10.25	568.55	568.379	79.087	
» 9.	10.65	697.10	9.55	551.35	551.354	79.093	
» 10.	9.3	718.89	8.6	563.43	568.395	79.066	
» 11.	8.9	733.98	9.0	580.55	580.436	79.081	
» 12.	6.9	700.39	7.4	554.05	553.904	79.085	
» 13.	7.9	723.60	8.4	572.33	572.178	79.074	
» 14.	8.75	731.05	8.35	578.05	577.986	79.062	
» 15.	5.9	728.30	6.0	576.05	575.936	79.080	
» 16.	6.7	734.38	5.3	580.57	580.605	79.061	
» 17.	13.1	728.60	12.7	576.45	576.385	79.109	
» »	13.2	485.25	12.4	383.80	383.785	79.090	
» 18.	5.4	730.70	5.8	577.92	577.776	79.072	
» 19.	6.6	736.06	6.0	582.06	582.016	79.072	
» 20.	6.2	729.03	7.2	576.59	576.388	79.062	
» 21.	6.9	742.28	7.3	587.09	586.944	79.073	
» 22.	8.4	735.27	8.0	581.49	581.426	79.077	
» 23.	8.1	728.63	8.4	576.35	576.216	79.082	
» 24.	9.1	747.69	9.0	591.45	591.354	79.091	
» 25.	11.1	731.56	11.3	578.62	578.496	79.077	
» 26.	8.45	734.95	8.45	581.21	581.106	79.067	
» 27.	9.0	733.30	8.5	579.92	579.866	79.076	
» 28.	8.6	731.83	8.0	578.58	578.536	79.053	
» »	11.9	734.63	12.1	581.05	580.926	79.077	
» 29.	8.2	725.57	8.7	573.96	573.808	79.084	
» 30.	8.9	728.20	8.0	575.97	575.955	79.093	

¹⁾ Durch Reduction auf die Anfangstemperatur und mit Berücksichtigung der Volumvergrösserung des sich oxydirenden Kupfers.

Datum der Probenahme	Manometerablesung					Prozentischer Stickstoffbetrag für die trockene, CO ₂ -freie Luft	
	vor		nach		letztere corrigit		
	° C.	mm	° C.	mm			
Mai 1.	8.2	734.07	9.0	580.67	580.487	79.078	
» 2.	9.15	738.87	9.15	584.45	584.345	79.086	
» 3.	9.4	730.43	9.8	577.78	577.636	79.082	
» 4.	11.05	702.56	11.25	555.82	555.700	79.096	
» »	11.3	548.01	11.8	433.42	433.306	79.069	
» »	11.5	682.84	11.1	540.10	540.040	79.087	
» 5.	9.9	728.10	9.5	575.87	575.805	79.083	
» 6.	9.5	729.58	10.0	577.13	576.977	79.083	
» 7.	9.8	732.35	9.8	579.30	579.196	79.092	
» »	9.4	730.21	10.05	577.57	577.402	79.073	
» 8.	10.2	730.925	10.4	578.12	577.996	79.077	
» 9.	7.9	727.40	8.1	575.28	575.156	79.070	
» 10.	11.2	686.80	12.3	543.28	543.031	79.067	
» »	12.05	680.66	12.05	538.37	538.273	79.081	
» »	12.1	431.03	12.8	340.95	340.847	79.077	
» 11.	9.2	727.05	9.1	575.00	574.906	79.074	
» 12.	12.6	685.22	11.9	541.85	541.818	79.072	
» »	12.0	681.33	12.2	538.95	538.835	79.086	
» »	13.05	494.88	12.05	391.28	391.277	79.065	
» 13.	9.5	729.09	9.8	576.67	576.536	79.076	
» 14.	9.9	722.37	10.0	571.39	571.277	79.084	
» 15.	10.3	721.917	10.0	570.98	570.906	79.082	

obachtung sich soweit verringern lassen, dass er kein unübersteigliches Hinderniss bietet¹⁾.

Die sonstigen Fehlerquellen betreffend glaube ich, dass das Kupfereudiometer noch am ehesten eine Erreichung des Ziels gewährleisten könnte. Die gegenwärtig noch vorliegenden Fehler haften weniger an der Methode als an der Art ihrer Ausführung. Die grösstmögliche Sicherheit der Beobachtung erheischt verlässliche Abkühlung auf den

¹⁾ Für die gegenwärtige Untersuchung habe ich das Mittel aus je 5 Ablesungen benutzt, die bei jedesmal erneuter Kuppeneinstellung selten um den Betrag von voll 0.1 mm unter sich differirten und für die Mittelzahl eine Sicherheit bis auf ca. 0.01 mm allem Anschein nach garantiren.

Nullpunkt und vollkommenste Trocknung der Gase. Erstere kounte für den Eudiometerraum binnen 1 Stunde vollauf, letztere aber, wie ich nachträglich fand, erst binnen ca. 24 Stunden bis zu völliger Constanze des Druckes erzielt werden. Mit entsprechenden Opfern an Zeit (wie ich sie für jetzt weder aufwenden konnte, noch auch der dermalige Zweck es erforderte) wird man demnach die Genauigkeit noch ziemlich erheblich steigern können, und für lediglich vergleichende Beobachtung dürfte es voraussichtlich schon genügen, wenn man, unter Verzicht auf absoluten Trockenheitszustand, angemessen verkürzte, aber vollkommen gleiche Zeitfristen überall consequent einhält. — Unter Einstellung einer vermehrten Zahl von Controllanalysen, behufs Verschärfung des Mittels, mag es sodann, wiewohl nicht ohne erhebliches Mühsal, gelingen, zu dem erwünschten Ziele zu kommen.

212. U. Kreusler: Bildet sich im Organismus höherer Pflanzen Salpetersäure?

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Körper der Pflanzen bekanntlich nur selten vermissten Nitrate war man gewohnt, ganz allgemein zu betrachten als ein dem Boden entlehntes, noch nicht zur Verarbeitung gelangtes Rohmaterial für die Bildung der stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz. Erst in neuester Zeit sind Stimmen dahin verlautet, dass die Pflanzen auch ihrerseits fähig sein sollen, aus irgend welchen Umwandlungsproessen ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile Nitrate hervorgehen zu lassen. Mit grösster Entschiedenheit wird diese Ansicht durch Berthelot und André¹⁾ für eine ganze Reihe von Pflanzen vertreten, und auch E. Schulze²⁾ vermochte die Anwesenheit von Nitraten in keimenden Kürbissamen unter Bedingungen festzustellen, welche eine Präexistenz in den Samen oder in dem umgebenden Medium anscheinend vollkommen ausschliessen.

Gelegentlich einer vor Jahren in Angriff genommenen, aber unlängst erst publicirten³⁾, chemisch-physiologischen Arbeit über das Wachsthum der Kartoffel waren mir ebenfalls, und zwar zum Theil so abnorm hohe Salpeterbeträge im jüngern Kraut u. s. w. begegnet

¹⁾ Chem. Centralblatt 1884, S. 939 nach Compt. rend. 99, 683.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. Bd. 32, S. 451 (1885).

³⁾ Landwirthschaftl. Jahrbücher, Bd. 15, S. 309 (1886).