

399. Walther Hempel: Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt durch die Untersuchungen Jolly's habe ich im Jahre 1884 eine Reihe von Sauerstoffbestimmungen der atmosphärischen Luft gemacht; ganz zu gleicher Zeit sind entsprechende Untersuchungen von Kreusler in Poppelsdorf bei Bonn und Morley in Cleveland in Nordamerika ausgeführt worden. Kreusler hat den Nachweis geführt, dass die früher von Jolly mit dem Kupfereudiometer erhaltenen, sehr schwankenden Sauerstoffbefunde durch einen Fehler in der Handhabung des Instrumentes bedingt gewesen sind. Durch unsere Arbeiten war festgestellt, dass, wenn auch die Schwankungen in dem Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft längst nicht die Grösse erreichen, die Jolly's und ebenso meine eigenen Versuche im Anfange ergeben hatten, doch jedenfalls Schwankungen existiren, die nicht innerhalb der Fehlergrenzen der angewendeten Methoden liegen.

Von hervorragendem wissenschaftlichem Interesse schien es einerseits, den mittleren Sauerstoffgehalt der Luft möglichst genau zu bestimmen, andererseits zu ermitteln, ob etwa grössere Schwankungen an Orten vorkämen, die nahe den Polen und dem Aequator, also sehr weit von einander liegen.

Ich habe darum die oben genannten Forscher aufgefordert, sich mit mir zu vereinigen und an einer Reihe von Tagen unter Berücksichtigung der durch die Lage der Orte bedingten Zeitdifferenz zu genau derselben Minute Luftproben zu entnehmen und zu untersuchen.

Es schien mir für den genannten Zweck ein glücklicher Zufall, dass wir, unseren früheren Untersuchungen nach, ganz verschiedene Methoden vorgenommen hatten, so dass nun die Möglichkeit gegeben war, nach drei zu sehr grosser Schärfe ausgebildeten Methoden zu arbeiten. Kreusler hatte den Sauerstoff durch Verbrennen mit glühendem Kupfer, Morley durch Verbrennen mit Wasserstoff und ich durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali bestimmt. Wir alle drei haben die Erfahrung gemacht, dass die vorhandenen Methoden zur Erreichung einer Genauigkeit, welche ihre Grenze in der Barometerablesung hat, ganz besonders ausgebildet werden mussten. Die nachfolgenden Zahlen werden lehren, dass man unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln mit allen drei Methoden sehr nahe mit einander übereinstimmende Werthe erhält.

Obgleich von verschiedenen Seiten die Zuverlässigkeit des pyrogallussauren Kali für eine derartige Untersuchung angezweifelt worden ist, habe ich dasselbe trotzdem für genannten Zweck beibehalten, da ich mich von der vollkommenen Uebereinstimmung der Analysen untereinander überzeugt habe, vorausgesetzt, dass man nur genau nach meinen Vorschriften arbeitet.

Die Lösung des pyrogallussauren Kalis wird hergestellt, indem man in dem früher beschriebenen Apparat¹⁾ 5 g Pyrogallussäure, gelöst in 15 ccm Wasser, mit 120 g Aetzkali, gelöst in 80 ccm Wasser, miteinander mischt.

Ich hebe besonders hervor, dass man nicht mit Alkohol gereinigtes Aetzkali verwenden darf, da solches Präparat selbst nach ziemlich starkem Glühen fehlerhafte Resultate bei den Analysen veranlassen kann. Die Absorptionen dürfen nicht bei niedrigeren Temperaturen als 15° vorgenommen werden. Dass die nach der früher beschriebenen Methode²⁾ erhaltenen Resultate unter sich vergleichbar sind, haben die vielfachsten Versuche bestätigt. Analysen von in Glasröhren eingeschmolzenen Luftproben ergaben in Zwischenräumen von mehr als einem Jahre, von verschiedenen meinen Assistenten untersucht, ganz genau die gleichen Resultate.

| | |
|--|-------------|
| So fand Oettel in der Luft vom 14. April 1886: | 20.89 pCt., |
| ein Jahr später Schumann | 20.89 » |
| in der Luft vom 5. April Oettel | 20.93 » |
| Schumann | 20.94 » |

In ein und derselben Luftprobe fand Oettel in 4 Analysen:

| | |
|--------|-------------|
| 20.936 | 20.938 pCt. |
| 20.938 | 20.938 » |

Wenn ich auch keineswegs behaupten will, dass mit dem obigen Reagens keine Spur von Kohlenoxydgas bei den Absorptionen entsteht, so bin ich doch ganz sicher, dass die Quantitäten, welche gebildet werden, so gering sind, dass ihre Grösse innerhalb der Fehlergrenze der Methoden bleibt.

Um eine Vergleichung der Verbrennungsmethode mittelst Kupfer und der Absorptionsmethode mittelst pyrogallussaurem Kali zu gestatten, hat Hr. Kreusler die Güte gehabt, Luft an drei verschiedenen Tagen zu sammeln und nach Dresden zu schicken. Dieselbe ist dann zunächst von Hrn. Oettel nach meiner Methode in Dresden und später

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 267.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 267 u. 1800.

von Hrn. Tacke und Hrn. Kreusler in Bonn untersucht worden.
Die Resultate waren folgende:

| | Untersucht v. Oettel mit pyrogallussaurem Probe vom | Unters. v. Tacke ¹⁾ durch Verbrennen Kali | Unters. v. Kreusler mit Wasserstoff mit Kupfereudiometer |
|---------------|---|--|---|
| 4. Mai 1886: | 20.93 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure | 20.933 pCt. Sauerstoff 20.901 » » » | 20.904 pCt. Sauerstoff 20.931 » » » |
| Mittel: | 20.93 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure | 20.917 pCt. Sauerstoff 20.913 » » | 20.916 pCt. Sauerstoff |
| 10. Mai 1886: | 20.92 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure | 20.899 pCt. Sauerstoff 20.865 » » » | 20.933 pCt. Sauerstoff 20.919 » » » |
| Mittel: | 20.925 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure | 20.882 pCt. Sauerstoff 20.923 » » | 20.925 pCt. Sauerstoff |
| 12. Mai 1886: | 20.92 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure | 20.935 pCt. Sauerstoff 20.919 » » » | 20.928 pCt. Sauerstoff 20.914 » » » |
| Mittel: | 20.92 pCt. Sauerstoff + Kohlensäure | 20.927 pCt. Sauerstoff 20.935 » » | 20.926 pCt. Sauerstoff |

Diese Zahlen lehren, dass die mit dem Kupfereudiometer ausgeführten Bestimmungen unter einander um 2 bis 3 Hundertstel Procente differieren, das Gleiche gilt von den mit dem Wasserstoffeudiometer ausgeführten Analysen. Die Pyrogallussäuremethode hat den Vorzug der schnellsten Ausführbarkeit und der grössten Uebereinstimmung der Bestimmungen unter einander, was sie besonders geeignet für vergleichende Untersuchungen erscheinen lässt.

Da es als feststehend angesehen werden kann, dass die Schwankungen im Kohlensäuregehalt der Atmosphäre viel geringer sind als die bei volumetrischen Gasanalysen in Frage kommenden Differenzen, so haben wir stets Kohlensäure und Sauerstoff zusammen bestimmt, unter der Annahme, dass man den Kohlensäuregehalt als constante Grösse in Rechnung ziehen könnte. Die ganze Analyse erfordert so nur ein einmaliges Zusammenbringen der Luftprobe mit Reagens und zwei Ablesungen, was natürlich eine viel grössere Genauigkeit ermöglicht. Ohne auf die ausführliche Beschreibung der Methode hier nochmals zurückzukommen, hebe ich nur wieder hervor, dass die Bestimmung mit meinem Apparat unter Anwendung des pyrogallussauren Kalis in etwa einer Stunde Zeit leicht ausgeführt werden kann, wobei vorausgesetzt ist, dass alle Ablesungen so lange wiederholt werden, bis dieselben auf 0.1 mm übereinstimmen, während bei dem Kupfereudiometer das

¹⁾ Archiv für die ges. Phys. Bd. XXXVIII, 401.

Austrocknen, was nach den Angaben Kreusler's die Ursache der Fehler der Jolly'schen Analysen veranlasst hat, allein erst in 24 Stunden vollkommen erreicht wird.

Kreusler und Morley haben die Luftproben in der Nähe von Bonn und Cleveland unabhängig von uns gesammelt. Hr. Fritz Pusinelli hat die Güte gehabt, in Para in Brasilien, Hr. J. Sparre Schneider in Tromsö in Norwegen an freiliegenden Plätzen für uns die Luftproben zu füllen. Die Dresdner Luft wurde auf der Franzenshöhe, einem etwa eine halbe Stunde von der Stadt entfernt gelegenen, ganz frei und hoch liegenden Punkte entnommen.

Zum Zweck der Füllung waren von uns in Dresden Glasröhren mit der Quecksilberluftpumpe unter gleichzeitigem Erhitzen auf etwa 200° C. evaciirt und zugeschmolzen worden. Diese Röhren endeten in eine etwa 4 mm weite Glasröhre, welche an zwei Stellen zu etwa 1 mm Stärke ausgezogen war. Beim Füllen wurden die Röhren an der letzten Auszugsstelle mit einer Zange aufgebrochen, die Luft stürzte dann sofort in den luftleeren Raum, die Röhren wurden hierauf für ganz kurze Zeit mit einem Gummihütchen geschlossen und an der anderen Auszugsstelle über einem Stearinlicht abgeschmolzen.

Trotz sorgfältigster Verpackung sind eine Anzahl Röhren zerbrochen zurückgekommen. Zwei Sendungen Röhren kamen ganz zerbrochen nach Norwegen. Als sichere Verpackung erwies sich das feste Einlegen in Sägespähne in einem Kasten, welcher für jede Röhre ein besonderes Fach hatte. Die Kästen selbst waren in Heu in eine zweite, viel grössere Kiste eingesetzt.

Die Entnahmen erfolgten vom 1. April 1886 bis 15. Mai 1886, und zwar:

| | | | |
|-------------------------------|-------|---------|----------------|
| in Cleveland (Nordamerika) um | 8 Uhr | 18 Min. | früh, |
| » Para | » 10 | » 31 | » |
| » Bonn | » 2 | » 12 | » Nachmittags, |
| » Dresden | » 2 | » 38 | » |
| » Tromsö | » 3 | » — | » |

Hr. Morley hat die Güte gehabt, mir seine Resultate mitzutheilen.

Hr. Kreusler hat die seinigen in diesen Berichten bereits veröffentlicht.

Die Gesamtresultate sind folgende:

| Datum | Sauerstoff + Kohlensäure | | | Sauerstoff + Kohlensäure | | | Sauerstoff | | | Sauerstoff + Kohlensäure | | | | | |
|----------|-----------------------------|--------|--------|-----------------------------|---------|--------|---------------------|-------|--------|-----------------------------|-----------|--------|---------------------|-------|--------|
| | Gefundene Werthe | Tronsö | Mittel | Gefundene Werthe | Dresden | Mittel | Gefundene Werthe | Bonn | Mittel | Gefundene Werthe | Cleveland | Mittel | Gefundene Werthe | Pura | Mittel |
| 1. April | 20.95 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.90 | 20.90 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 |
| 2. » | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.96 | 20.96 | 20.96 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | — | — | — | — | — | — |
| 3. » | — | — | — | 20.93 | — | 20.93 | 20.91 | 20.92 | 20.92 | — | — | — | — | — | — |
| 4. » | 20.94 | — | 20.94 | 20.95 | 20.95 | 20.95 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 |
| 5. » | 20.95 | 20.95 | 20.95 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.92 |
| 6. » | 20.97 | 20.97 | 20.97 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 |
| 7. » | 20.96 | 20.96 | 20.96 | 20.89 | 20.89 | 20.90 | 20.92 | 20.92 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 |
| 8. » | — | — | — | — | — | — | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.90 | 20.90 | 20.90 | 20.90 |
| 9. » | 20.97 | 20.96 | 20.96 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.90 | 20.90 | 20.90 | 20.93 | 20.93 | 20.96 | 20.96 | 20.96 | 20.96 |
| 10. » | 20.96 | 20.96 | 20.96 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.95 | 20.95 | 20.95 | 20.95 |
| 11. » | — | — | — | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.93 | 20.93 | 20.91 | 20.91 | 20.91 | 20.91 |

1869

| Datum | Sauerstoff + Kohlensäure | | Sauerstoff + Kohlensäure | | Sauerstoff | | Sauerstoff | | Sauerstoff + Kohlensäure | | |
|-----------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|------------|---------------------|------------|--------|-----------------------------|---------------------|--------|
| | Tromsö | Gefundene Werthe | Dresden | Gefundene Werthe | Bonn | Gefundene Werthe | Cleveland | Mittel | Par a | Gefundene Werthe | Mittel |
| 23. April | 20,94 | 20,95 | 20,96 | 20,96 | 20,92 | 20,92 | 20,92 | 20,92 | — | — | — |
| 24. | 20,94 | 20,95 | 20,95 | 20,95 | 20,91 | 20,94 | 20,94 | 20,94 | 20,91 | 20,91 | 20,91 |
| 25. | 20,96 | 20,97 | 20,98 | 20,95 | 20,92 | 20,93 | 20,93 | 20,93 | — | — | — |
| 26. | 20,91 | 20,89 | 20,90 | 20,94 | 20,95 | 20,93 | 20,95 | 20,95 | 20,87 | 20,86 | 20,86 |
| 27. | 20,94 | 20,94 | 20,95 | 20,95 | 20,92 | 20,94 | 20,95 | 20,95 | 20,85 | 20,85 | 20,86 |
| 28. | 20,96 | 20,97 | 20,96 | 20,94 | 20,94 | 20,94 | 20,94 | 20,94 | 20,91 | 20,91 | 20,91 |
| 29. | — | — | 20,95 | 20,95 | 20,92 | 20,94 | 20,94 | 20,95 | — | — | — |
| 30. | 20,92 | 20,94 | 20,94 | 20,91 | 20,91 | 20,94 | 20,94 | 20,95 | — | — | — |
| 1. Mai | 20,93 | 20,95 | 20,89 | 20,90 | 20,92 | 20,94 | 20,94 | 20,95 | — | — | — |
| 2. | 20,94 | 20,95 | 20,92 | 20,92 | 20,92 | 20,94 | 20,94 | 20,94 | — | — | — |
| 3. | 20,95 | 20,95 | 20,93 | 20,93 | 20,93 | 20,94 | 20,94 | 20,94 | — | — | — |

| Datum | Sauerstoff + Kohlensäure | | Sauerstoff + Kohlensäure | | Sauerstoff | | Sauerstoff | | Sauerstoff + Kohlensäure | |
|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|------------|---------------------|------------|--------|-----------------------------|--------|
| | Tronsö | Mittel | Dresden | Mittel | Bonn | Gefundene Werthe | Cleveland | Mittel | Gefundene Werthe | Mittel |
| 4. Mai | 20.98 | 20.98 | 20.93 | 20.94 | 20.92 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | — | — |
| 5. " | 20.93 | 20.94 | 20.90 | 20.89 | 20.90 | 20.92 | 20.93 | 20.94 | 20.93 | 20.93 |
| 6. " | 20.93 | 20.95 | 20.90 | 20.90 | 20.92 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | — | — |
| 7. " | 20.93 | 20.93 | 20.92 | 20.92 | 20.92 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.91 | 20.91 |
| 8. " | 20.90 | 20.91 | 20.88 | 20.88 | 20.88 | 20.92 | 20.93 | 20.93 | — | — |
| 9. " | 20.93 | 20.94 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | — | — |
| 10. " | 20.92 | 20.93 | 20.91 | 20.91 | 20.93 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | — | 20.89 |
| 11. " | — | — | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.94 | — | — |
| 12. " | 20.92 | 20.92 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | 20.94 | 20.93 | 20.93 |

| Datum | Sauerstoff + Kohlensäure | | Sauerstoff + Kohlensäure | | Sauerstoff | | Sauerstoff | | Sauerstoff + Kohlensäure | |
|---------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|-----------------------------|--------|
| | Tromsö | | Dresden | | Bonn | | Cleeland | | Para | |
| | Gefundene Werthe | Mittel | Gefundene Werthe | Mittel | Gefundene Werthe | Mittel | Gefundene Werthe | Mittel | Gefundene Werthe | Mittel |
| 13. Mai | 20.93 | 20.93 | 20.94 | 20.95 | 20.92 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | 20.94 |
| | 20.94 | | 20.95 | | 20.94 | | 20.94 | | 20.93 | |
| 14. | 20.94 | 20.95 | 20.93 | 20.93 | 20.92 | 20.93 | 20.93 | 20.93 | — | — |
| " | 20.96 | | 20.93 | | 20.93 | | 20.93 | | — | — |
| 15. | 20.93 | 20.92 | 20.93 | 20.92 | 20.92 | 20.94 | 20.94 | 20.94 | — | — |
| " | 20.91 | | 20.92 | | 20.92 | | 20.94 | | — | — |
| 16. | 20.97 | 20.98 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| " | 20.99 | | — | | — | | — | | — | — |

Ohne weiteres vergleichbar sind die Sauerstoffbestimmungen, die von uns in Dresden gemacht wurden, da wir dieselben unter minutiöser Einhaltung der gleichen Bedingungen ausgeführt haben. Es ergiebt sich als Mittel des Sauerstoff + Kohlensäuregehaltes:

für Tromsö 20.946 pCt.
 » Dresden 20.928 pCt.
 » Para 20.923 pCt.

Unter der Annahme, dass der Kohlensäuregehalt durchschnittlich 0.03 pCt. beträgt, welcher Werth, in Abetracht dessen, dass es sich um die Tagessstunden handelt, eher zu hoch als zu niedrig gegriffen sein dürfte, stellen sich die mittleren Sauerstoffgehalte:

für Tromsö auf 20.92 pCt.
 » Dresden » 20.90 pCt.
 » Para » 20.89 pCt.

Im genannten Monate wäre demnach der Sauerstoffgehalt in der Nähe des Poles etwas höher als in der Nähe des Aequators gewesen.

Als Mittel für den Sauerstoff ergiebt sich:

für Bonn 20.922 pCt.
 » Cleveland 20.933 pCt.

Als Gesamtmittel der Analysen von 203 verschiedenen Luftproben, welche an 5 verschiedenen Orten nach 3 verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, ergiebt sich

20.91 pCt. Sauerstoff.

Nimmt man an, dass die Dresdener Werthe durch Kohlenoxydentwicklung etwas zu niedrig sind, so würde unter zu Grundelegung der vergleichenden Bestimmungen, welche von Kreusler und Oettel zwischen der Kupfereudiometer- und der Pyrogallusäuremethode an der Luft von 4, 10 und 12 Minuten gemacht worden sind, sich die von uns in Dresden gefundenen Werthe um 0.03 pCt. erhöhen.

Der wahrscheinlichere mittlere Sauerstoffgehalt ergiebt sich dann zu

20.93 pCt. Sauerstoff,

das beobachtete Maximum wäre dann

21.00 pCt. am 22. April 1886 in Tromsö,

das Minimum

20.86 pCt. am 26. April 1886 in Para

gewesen.

Ich unterlasse es an dieser Stelle das umfangreiche Zahlenmaterial der gleichzeitig gemachten meteorologischen Beobachtungen zu publiziren, da sich keinerlei Zusammenhang mit den Sauerstoffgehalten zu erkennen gegeben hat, werde dasselbe aber in den Berichten der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Dresden zum Abdruck bringen.

Die Dresdener Analysen sind zum grossen Theil von meinen Assistenten HH. Oettel und Schumann ausgeführt, denen ich für ihre grosse Sorgfalt hierdurch den wärmsten Dank ausspreche. Besonders zu Dank verpflichtet bin ich ferner den HH. Kreusler, Morley, Pusinelli und Sparre Schneider für ihre Beteiligung an diesen Untersuchungen.