

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1874.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 5. Dezember 1874.

Mathematisch - physikalische Classe.

Herr Max von Pettenkofer spricht:

„Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft
in der libyschen Wüste über und unter
der Bodenoberfläche“.

Als College Dr. Zittel sich zu der von Dr. Rohlfs unternommenen und von dem Vicekönig Ismail von Aegypten unterstützten Reiseexpedition in die libysche Wüste ausrüstete, entschloss er sich auch zur Sammlung einiger Luftproben in der Wüste, um sie nach München zurückzubringen, und da auf ihren Kohlensäuregehalt untersuchen zu lassen. Meines Wissens ist bisher wohl der Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre, namentlich auch in Niederungen, auf hohen Bergen und über der Meeresfläche, sowie der Luft in unseren Wohnungen, aber noch nie in einer Sandwüste bestimmt worden, jedenfalls ist noch nie die Kohlensäure bestimmt worden, welche sich in der Luft unter der Oberfläche der Wüste, im Boden derselben befindet. Da in neuester Zeit regelmässig fortlaufende Be-

stimmungen in der Grundluft von München und Dresden gemacht werden, und diese Untersuchungen unerwartet grosse Mengen Kohlensäure zu Tage gefördert haben, selbst in sterilem Geröll- und Sandboden, welcher eine nur wenige Zoll hohe vegetirende Schichte auf sich trägt, so schien es mir von besonderem Interesse zu sein, auch einmal die Grundluft einer nahezu ganz vegetationslosen Fläche auf Kohlensäure zu prüfen. Das Resultat konnte zur Entscheidung der Frage über den Ursprung der Kohlensäure in unserer Grundluft beitragen, die am wahrscheinlichsten von organischen Stoffen stammt, welche mit dem Regen von der Oberfläche in die Tiefe geführt werden und dort allmählig verwesen, während die daraus entstehende Kohlensäure nach dem Gesetze der Diffusion und Ventilation fortwährend aus dem Boden in die freie Atmosphäre entweicht, soweit sie nicht von den verschiedenen Pflanzenorganen in und über dem Boden zu organischen Neubildungen verwendet wird.

Wenn diese Vorstellung eine richtige ist, so durfte sich die Grundluft der Wüste in ihrem Kohlensäuregehalte nicht wesentlich von der darüber befindlichen atmosphärischen Luft unterscheiden.

Da die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bis zum Grade grosser Genauigkeit entwickelt und leicht auszuführen ist, so bestand die einzige Schwierigkeit, welche zu überwinden war, nur darin, aus der Wüste soviel Luft und Grundluft nach München zu bringen, dass damit Bestimmungen der Kohlensäure vorgenommen werden konnten. Es wurden dazu Glasröhren gewählt, welche etwa 5 Centimeter Durchmesser und 50 Centimeter Länge hatten, und an beiden Enden in viel engere Glasröhren von einigen Millimetern Durchmesser übergingen. Die dünnen, aus leicht schmelzbarem Glase bestehenden Endröhren waren offen. Diese Röhren konnten daher leicht von irgend einer Luft vollgesogen, und dann an beiden Enden mit einer Spiritus-

lampe abgeschmolzen werden. Sie sollten etwa 1 Liter Luft fassen, was allerdings für eine genauere Untersuchung etwas wenig war, aber bei der Empfindlichkeit der Methode doch noch für genügend angesehen werden konnte. Röhren von weiterem Durchmesser waren in der Schnelligkeit nicht aufzutreiben, und sie viel länger zu nehmen, hätte für den Transport und die Handhabung zu grosse Schwierigkeiten gemacht. —

Zittel hat an zwei Stationen in der Wüste in Faráfreh und in Dachel solche Röhren mit Luft gefüllt, die dünnen Röhren abgeschmolzen, und unversehrt von seiner Expedition im Mai 1874 mit nach München zurückgebracht. Ich fand leider erst im November Zeit, an die Untersuchung zu gehen.

Das Verfahren der Untersuchung war Folgendes: Die Röhre mit Luft wurde in einem Stativ senkrecht gestellt. Ueber die nach oben sehende, abgeschmolzene enge Glasröhre wurde ein kurzes enges dickes Kautschukrohr mit einem T-Rohr aus Glas gesteckt. Ein Ende des horizontalen Theiles des T-Rohres wurde mit einem Quecksilbermanometer, das entgegengesetzte mit einer Absorptionsröhre in Verbindung gesetzt, in welcher sich 90 Cubikcentimeter Barytwasser befanden, welches so viel Aetzbaryt enthielt, dass 30 Cubikcentimeter von 25.25 Cubikcentimeter einer Oxalsäurelösung gesättigt wurden, von welcher 1 Cubikcentimeter stets 1 Milligramm Kohlensäure äquivalent ist. Durch Quetschhähne konnte sowohl gegen das Manometer hin, als gegen die Barytlösung hin abgesperrt werden.

Das untere Ende der Röhre wurde in ein enges längeres Kautschukrohr gesteckt, dessen anderes Ende mit einem grossen Trichter verbunden war, welcher eine Flüssigkeit enthielt, mit der die Luft aus der Röhre in das Barytwasser getrieben werden sollte. Dieser Trichter war so hoch über der die Luft enthaltenden Röhre gestellt, dass das Gefälle

hinreichte, alle Luft auszutreiben. — Auch diese Röhre war mit Quetschhahn versehen.

Als Flüssigkeit zum Austreiben der Luft war eine bei 20° C. gesättigte Lösung von neutralem Chlorcalcium gewählt.

Zuerst wurde oben das T-Rohr aufgesetzt, mit dem Manometer und der Barytröhre verbunden, und die Leitungen nach beiden Seiten hin durch die beiden Quetschhähne wieder abgeschlossen. Dann wurde das aus dem hochstehenden Trichter kommende Kautschukrohr, nachdem es ganz mit Flüssigkeit gefüllt und von Luft freigemacht war, über die untere abgeschmolzene Glasröhre geschoben und auch der an ihm befindliche Quetschhahn geschlossen.

Nun wurde zum Oeffnen der die Luft enthaltenden Röhre geschritten, und zwar zuerst an ihrem oberen Ende. Mittels einer Kneipzange wurde die abgeschmolzene Spitze in dem dicken Kautschukrohre, welches das obere Glasrohr luftdicht umschloss, abgebrochen und dann der Quetschhahn nach dem Manometer hin geöffnet. Es zeigte sich nun, unter welchem Druck die in der Glasröhre eingeschmolzene Wüstenluft stand. Da die beiden Stationen, wo die Röhren gefüllt wurden, viel niedriger liegen als München, so ergab sich bei allen Röhren ein beträchtlicher Ueberdruck über den Druck der Atmosphäre in München. Das war zugleich ein sicherer Beweis, dass alle Röhren vollkommen luftdicht verschlossen hieher gekommen waren. Der am Manometer abgelesene Druck wurde zum jeweiligen Barometerstande addirt, wie er sich zur Zeit der Untersuchung in München ergab. Man darf selbstverständlich nicht erwarten, dass der Druck am Manometer und der Druck des Barometers in München addirt in allen Fällen der genaue Ausdruck des Barometerstandes sein müsste, unter welchem die Röhre in der Wüste gefüllt wurde, denn es kommt nebenbei auch auf die Temperatur an, welche die Röhre und die Luft in ihr während der

Manipulation des Füllens und des Zuschmelzens angenommen hatte.

Nachdem das Manometer und die Temperatur der Röhre abgelesen war, wurde der Quetschhahn gegen das Manometer hin wieder geschlossen, und dafür der nach der Barytröhre hin geöffnet. Entsprechend dem Ueberdrucke des Manometers über den Barometerdruck trat sofort ein Theil der Luft durch das Barytwasser.

Als keine Luftblase mehr weiter im Barytwasser aufstieg, wurde nun das untere Ende der Röhre ebenso durch Abbrechen der Spitze im Kautschukröhre geöffnet, um die Chlorcalciumlösung eintreten zu lassen und alle Luft aus der Röhre zu verdrängen. Als auch die untere Spitze abgebrochen war, wurde der Quetschhahn an dem zum Trichter mit Chlorcalciumlösung führenden Kautschukröhre geöffnet, und in Zeit von etwa 15 Minuten alle Luft aus der Röhre durch das Barytwasser in kleinen sich regelmässig folgenden Blasen getrieben. —

Nachdem das Barytwasser abgenommen war, liess man aus der Röhre die Chlorcalciumlösung in einen Messcylinder auslaufen, und bestimmte dadurch zugleich das Volumen der Röhre, und damit auch das Volum der untersuchten Luft.

Unter Ausserachtlassung der Tension des Wasserdampfes in der Luft und unter Berücksichtigung der beobachteten Druck- und Temperaturverhältnisse der auf diese Art gemessenen Luftmenge, wurde mit Hilfe der Bunsen'schen Tafeln das Volumen auf 0° und 760 Millimeter Barometerdruck berechnet.

Das Barytwasser, durch welches die Luft gegangen war, wurde auf gewöhnliche Weise titirt, daraus das Gewicht der absorbirten Kohlensäure erfahren und auf Volumen bei 0° und 760 Millimeter Barometerdruck berechnet.

Bestimmungen mit Wüsten-Luft.

I.

Farafreh. Atmosphärische Luft.

Manometer 33 Millimeter.

Barometer $\frac{705}{738}$ „

Temperatur 20.8° Cels.

Luftvolum 0.945 Liter = 0.848 Liter bei 0° und 760 Mllm. Barometerdruck. 30 Cub.-Centim. Barytwasser erforderten zur Neutralisation Oxalsäure

vor dem Versuche 25.25 cc.
nach „ „ $\frac{25.0}{\text{Differenz } 0.25}$

90 Cub.-Cent. Barytwasser hatten 0.75 Mllgr. CO₂ = 0.381 Cub.-Centim. absorbirt.

In 10000 Volumtheilen Luft sind 4.47 Volumtheile Kohlensäure.

II.

Farafreh. Grundluft im Wüstenboden aus einer Tiefe von $\frac{1}{2}$ Meter.

Manometer 10 Millimeter.

Barometer $\frac{707}{717}$ „

Temperatur 18.2° Cels.

Luftvolum 0.740 Liter = 0.640 Liter bei 0° und 760 Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure

nach „ „ $\frac{24.95}{\text{Differenz } 0.30}$ „

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 0.9 Mllgr. CO₂ = 0.508 Cub.-Centim. absorbirt.

In 10000 Volumtheilen Grundluft sind 7.93 Volumtheile Kohlensäure.

Die Röhre war bei dieser und den übrigen Luftproben mit Grundluft von Zittel auf folgende Art gefüllt worden:

Eine eiserne Röhre mit Stahlspitze, wie sie zur Anlage sogenannter amerikanischer Brunnen mitgeführt wurden, wurde in den Boden gerammt, dann bei einer bestimmten Tiefe angelangt deren obere Oeffnung mit einem Kautschukpfropfe geschlossen, welcher in einem Bohrloche eine luftdicht eingepasste, rechtwinklig gebogene Glasröhre hatte. Mit dem Munde am Glasrohr wurde dann so lange gesogen, bis man sicher sein konnte, die in der Röhre enthaltene Luft mehrmals ausgesogen und mit Luft aus dem Boden gefüllt zu haben. Nun wurde die Röhre für die zur Untersuchung bestimmte Luft mittels eines kurzen Kautschukschlauches damit verbunden, und die Grundluft längere Zeit durchgesogen, bis man erwarten konnte, alle darin vorhandene Luft mit Grundluft ersetzt zu haben. Schliesslich wurde mit einer Spirituslampe an beiden Enden abgeschmolzen. — Professor Zittel erfreute sich bei allen derartigen Füllungen der sorgsamsten Assistenz des Herrn Philipp Reméle, des Photographen der Expedition.

Prof. Zittel hat mir nachträglich mitgetheilt, dass das Füllen und Abschmelzen der Röhren fast immer leicht von Statten ging, mit Ausnahme des Versuches II. Hier aber hätte schon der sehr compacte Boden beim Einrammen der eisernen Röhre sehr grosse Schwierigkeiten geboten, und sei auch das Durchsaugen der Luft nur mit einer gewissen Anstrengung möglich gewesen, so dass er schon in Farafreh befürchtet habe, dass gerade das Resultat dieses Versuches kein ganz reines sein könnte. Sehr leicht und regelmässig hingegen sei Alles bei den folgenden Füllungen vor sich gegangen,

III.

Farafreh. Grundluft aus einem Palmengarten, 1 Meter tief unter der Oberfläche.

Manometer 44 Millimeter.

Barometer $\begin{array}{r} 705 \\ \hline 749 \end{array}$ „

Temperatur 20.3° Cels.

Luftvolum 0.820 Liter = 0.748 Liter bei 0° und 760 Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser

vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure
nach „ „ $\begin{array}{r} 23.7 \\ \hline \end{array}$ „
Differenz 1.55 „

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 4.65 Mllgr. CO₂
= 2.365 Cub.-Centim. absorbirt.

In 10000 Volumthl. Grundluft sind 31.52 Volumthl. CO₂.

IV.

Dachel. Atmosphärische Luft.

Manometer 30 Millimeter.

Barometer $\begin{array}{r} 702 \\ \hline 732 \end{array}$ „

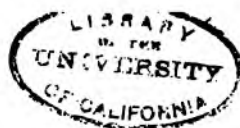
Temperatur 18.2° C.

Luftvolum 0.860 Liter = 0.771 Liter bei 0° und 760 Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser

vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure
nach „ „ $\begin{array}{r} 25.0 \\ \hline \end{array}$ „
Differenz 0.25 „

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 0.75 Mllgr CO₂
absorbirt = 0.381 Cub.-Centim. CO₂.

In 10000 Volumtheilen Luft sind 4.94 Volumtheile Kohlensäure.



V.

Dachel. Atmosphärische Luft. (Diese Röhre war innen nicht ganz rein. Zittel.)

Manometer 30 Millimeter.

Barometer 705 ,,
 735 ,,

Temperatur 20.4° C.

Luftvolum 0.900 Liter = 0.805 Liter bei 0° und 760

Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser

vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure

nach ,, ,, 25.0 ,,
 Differenz 0.25 ,,

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 0.75 Mllgr. CO₂,
absorbirt = 0.381 Cub.-Centim. CO₂.

In 10000 Volumtheilen Luft 4.73 Volumthl. Kohlensäure.

VI.

Dachel. Grundluft in Sand und Thon aus einer Tiefe von 1 Meter.

Manometer 30 Millimeter.

Barometer 705 ,,
 735 ,,

Temperatur 20.5° C.

Luftvolum 0.970 Liter = 0.868 Liter bei 0° und 760

Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser

vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure

nach ,, ,, 25.10 ,,
 Differenz 0.15 ,,

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 0.45 Mllgr. Kohlen-
säure absorbirt = 0.229 Cub.-Centim. Kohlensäure.

In 10000 Volumtheilen Grundluft 2.64 Volumtheile
Kohlensäure.

VII.

Dachel. Grundluft in Sand und Thon aus einer Tiefe von $1\frac{1}{4}$ Meter.

Manometer 33 Millimeter.

Barometer	705	„
	738	„

Temperatur 20.7° C.

Luftvolum 1,028 Liter.

Dieser Versuch ist leider verunglückt, weil wegen mangelhaften Schlusses des Quetschhahnes an dem Kautschuk-schlauche, welcher die Chlorcalciumlösung vom Trichter in die Röhre führte, diese Lösung theilweise bis in die Baryt-lösung geführt und deren Titrirung nach dem Versuche nicht mehr vorgenommen werden konnte, da sie resultatlos ge-wesen wäre.

VIII.

Dachel. Grundluft in Sand und Thon aus einer Tiefe von $1\frac{1}{2}$ Meter.

Manometer 33 Millimeter.

Barometer	705	„
	738	„

Temperatur 20.7° C.

Luftvolum 1.012 Liter = 0.927 Liter bei 0° und 760

Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser

vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure

nach „ „	25.0	„
Differenz	0.25	„

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 0.75 Mllgr. CO_2 absorbirt = 0.381 Cub.-Centim. CO_2 .

In 10000 Volumtheilen Grundluft sind 4.10 Volum-theile Kohlensäure.

Der leichtern Uebersicht wegen stelle ich die Resultate der 8 Untersuchungen zusammen:

Kohlensäuregehalt der Luft in der Wüste in 10000 Volumtheilen.

Farafreh Atmosphärische Luft	Farafreh Grundluft $\frac{1}{2}$ M. tief. Kompakt. Wüstenboden	Farafreh Grundluft 1 M. tief Palmgarten	Dachel Atmosphärische Luft
4.47	7.93	31.52	4.94

Dachel Atmosphärische Luft	Dachel Grundluft 1 M. tief Sand und Thon	Dachel Grundluft $1\frac{1}{4}$ M. tief Sand und Thon	Dachel Grundluft $1\frac{1}{2}$ M. tief Sand und Thon
4.73	2.64	?	4.10

Aus diesen Resultaten geht mit Bestimmtheit hervor, dass der Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft in der Wüste kein anderer ist, wie bei uns in Thälern und auf hohen Bergen, wo er zwischen $2\frac{1}{2}$ und 5 Zehntausendtheilen schwankt.

Mit gleicher Bestimmtheit geht daraus auch hervor, dass der Kohlensäuregehalt der Grundluft im vegetationslosen Wüstenboden wesentlich kein anderer ist, als der der darüber hinziehenden atmosphärischen Luft, er erreicht in keinem Falle 1 pro mille, ja er ist in zwei Fällen sogar unter dem der atmosphärischen Luft, und der Versuch II,

welcher die höchste Ziffer ergeben hat, ist nach Zittels Angabe nicht ganz verlässlich.

Nur der vegetirende Boden in einem Palmengarten bei Farafreh zeigt einen erhöhten Gehalt an Kohlensäure in der Grundluft, und zwar gleich in einem Maasse, 31.5 Zehntausendtheile, dass darüber kein Zweifel bestehen kann, weil das Resultat die Fehlergrenzen der angewandten Methode weit überschreitet.

Dieser grosse Unterschied zwischen der Grundluft im Palmengarten, und der Grundluft im Wüstenboden und in der atmosphärischen Luft hat sich bei den Untersuchungen auch dadurch ganz augenscheinlich kundgegeben, dass das vorgelegte Barytwasser sich nur bei Untersuchung der Grundluft aus dem Palmengarten sichtlich getrübt und eine merkliche Menge Niederschlag von kohlensaurem Baryt abgesetzt hat. Bei allen übrigen Proben blieb das Barytwasser fast klar und zeigte auch nach längerem Stehen nur eine Spur Niederschlag. —

Dieser Umstand lässt mich daher sicher behaupten, dass auch die verunglückte Analyse VII der Grundluft von Dachel dasselbe Resultat ergeben hätte, wie die beiden andern Proben von dorthier, denn auch da zeigte sich vom Anfang bis zum Ende des Versuches keine merkliche Trübung des Barytwassers, was der Fall hätte sein müssen, wenn diese Luft wesentlich mehr Kohlensäure enthalten hätte.

Zu einem erhöhten Kohlensäuregehalt der Grundluft in gewöhnlichem Boden, in welchen nicht etwa vulkanische oder mineralische Quellen von Kohlensäure ausmünden, gehören also jedenfalls organische Substanzen und Wasser, welches dieselben in den Boden hinabführt.

Schliesslich war mir noch daran gelegen, auch dafür einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wie gross etwa der Fehler sein könnte, den meine immerhin nicht ganz vollkommene und tadellose Untersuchungsweise verursacht haben könnte.

Zu diesem Zwecke füllte ich eine der von Zittel schon benützten und von mir untersuchten Röhren am 21. Nov. 1874 mit atmosphärischer Luft von München im Freien, schmolz die Enden der Röhren ab, und bestimmte den Kohlensäuregehalt der darin eingeschlossenen Luft ganz in derselben Weise, wie ich es mit den von Zittel aus der Wüste mitgebrachten Luftproben gethan hatte.

Gleichzeitig aber wurde eine Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft auf gewöhnliche regelrechte Weise in einer 4 Liter haltenden Flasche vorgenommen.

Das Resultat war folgendes:

a) Bestimmung der Kohlensäure der Luft in der Röhre.

Manometer 2 Millimeter minus.

Barometer $\frac{712}{710}$ „ „

Temperatur 21.2° C.

Luftvolum der Röhre 0.950 Liter = 0.818 Liter bei 0°
und 760 Mllm. Barometer. 30 Cub.-Centim. Barytwasser
vor dem Versuche = 25.25 cc. Oxalsäure

nach „ „ $\frac{25.0}{0.25}$ „ „
Differenz 0.25 „

90 Cub.-Centim. Barytwasser hatten 0.75 Mllgr. CO₂
= 0.318 Cub.-Centim. absorbirt.

In 10000 Volumthl. Luft 4.65 Volumthl. Kohlensäure.

b) Die regelrechte Bestimmung ergab 3.79 Volumtheile
CO₂ auf 10000 Theile Luft.

Die Uebereinstimmung der beiden Versuche und damit die Genauigkeit des von mir angewandten Verfahrens ist hinreichend, um die aus den Resultaten der Untersuchung gezogenen Schlüsse als gerechtfertigt erscheinen zu lassen.