

84725.

Der
Kohlensäuregehalt der Luft in Dorpat

bestimmt

in den Monaten Februar bis Mai 1887.



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Victor Feldt.



Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. B. Koerber. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1887.

11748

MEINEN ELTERN

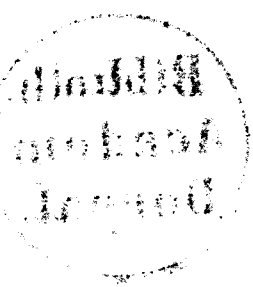
IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Referent Professor Dr. G. Dragendorff.

Dorpat, den 18. Mai 1887.
No. 155.

Decan: Raehlmann.



Es ist mir eine angenehme Pflicht beim Scheiden von dieser Hochschule allen meinen hochverehrten academischen Lehrern für die bei ihnen genossene wissenschaftliche Ausbildung meinen herzlichsten Dank abzustatten.

Herrn Professor Dragendorff, dessen Güte ich das vorliegende Thema verdanke, fühle ich mich für die vielfache Anregung und lebenswürdige Unterstützung besonders verpflichtet.

Auch bitte ich Herrn Professor Weihrauch für das Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichen Dank entgegennehmen zu wollen.



088071

Auf mein Ansuchen um ein Thema zu einer Dissertation schlug mir Herr Professor Dragendorff vor, Bestimmungen des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft auszuführen. Da derartige Bestimmungen hierselbst noch nicht in grösserer Menge gemacht worden sind und da die anderwärts angestellten Untersuchungen nicht immer gleiche Resultate ergeben haben, auch noch vor Kurzem an Herrn Prof. Dragendorff von Amerika aus eine Aufforderung, den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft zu Dorpat bestimmen zu lassen, gelangt war, so ging ich mit besonderem Interesse an die bezeichnete Arbeit.



Nachdem bereits A. von Humbold¹⁾ 1799 und Dalton²⁾ 1802 Bestimmungen des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft ausgeführt haben, war Théodore de Saussure³⁾ wol der erste, dessen methodische Bestimmungen dem zur Jetztzeit angenommenen Mittel des Kohlensäuregehalts der Luft annähernd gleiche Resultate ergaben. Wenngleich aus seinen frühesten Untersuchungsreihen in den Jahren 1809 bis 1815 ein zu hoher Procentsatz resultirte, er fand nämlich 6.0 Volumen Kohlensäure auf 10000 Volumen Luft, so gelang es ihm später doch die Zahlenwerthe um ein Beträchtliches zu verringern. Im Jahre 1830 bereits gab er 4.1 Vol. Kohlensäure auf 10000 Vol. Luft als Mittel an und diese Zahl ist lange Zeit hindurch als maassgebend angesehen worden. Der Fortschritt der quantitativen Untersuchungsmethoden, sowie die Fertigkeit die Saussure bei der grossen Anzahl von ihm ausgeführter Bestimmungen erlangt hatte, gaben ihm die Möglichkeit bei seinen späteren Untersuchungen viel scrupulöser zu Werke zu gehen und somit, nachdem er vorübergehend 4,9 angenommen hatte, später den obenerwähnten

1) Versuche über die chem. Zerlegung des Luftkreises. Braunschweig 1799.

2) Mem. of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester Vol. 1 sec. Series 1802.

3) Bibliothèque universelle T. 1, p. 124; Annales de Chimie et de Physique T. II, p. 199, T. III, p. 170.

Zahlenwerth zu erhalten. Jedenfalls sehen wir in ihm den Begründer einer Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft, die selbst zu unserer Zeit mit einigen von anderen Forschern stammenden Modificationen noch immer angewendet wird.

Es würde nicht in den Rahmen dieser Arbeit passen, wollte ich die Untersuchungsmethoden Saussure's und der einzelnen Forscher, denen es zum Theil gelang die Saussure'schen Angaben zu bestätigen, einer näheren Betrachtung unterziehen, auch ist solches bereits von Blochmann in seiner Abhandlung „Ueber den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft“⁴⁾ neuerdings geschehen. Ich begnüge mich daher nur auf die Resultate der wichtigsten später ausgeführten Bestimmungen hinzuweisen und eine Tabelle aller mir bekannt gewordener Angaben über den Kohlensäuregehalt der Luft zusammenzustellen.

Im Jahre 1857 führte von Gilm⁵⁾ auf Veranlassung Professor Hlasiwetz's seine Kohlensäurebestimmungen aus. Gilm suchte die Summe aller Beobachtungsfehler der Saussure'schen Methode zu bestimmen und somit ein Verfahren auszubilden, welches ein hohes Anrecht auf Genauigkeit beanspruchen konnte. Es gelang ihm Zahlenwerthe, die der Saussure'schen Mittelzahl gleichkamen, zu erhalten.

Bereits im Jahre 1858 trat dann Max Pettenkofer⁶⁾ mit seinen Bestimmungen des Kohlensäuregehalts in der atmosphärischen, sowie in der Luft der

4) Liebig's Annalen der Chemie Bd. 237. H. I. p. 39. 1836.

5) Sitzungsbericht der Wiener Academie der Wissenschaften Bd. 24. (1857), 279 ff.

6) Abhandlung d. naturw. techn. Commission b. d. kgl. Bayr. Acad. d. Wissensch. in München II. (1858) 1 ff.

Wohnräume auf. Auf die von ihm angewandte Methode, welche auch ich mit einigen Modificationen benutzt habe, werde ich später zurückkommen. Von den Controllversuchen, die er nach der Methode von Gilm's anstellte, zeigten seine Resultate nur geringe Abweichungen. So wurde von ihm der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure für München im Mittel auf 4.0 Vol. in 10000 Vol. Luft festgestellt.

Fünf Jahre darauf begann Franz Schulze⁷⁾ in Rostock weitere Bestimmungen anzustellen. Er traf bereits einige Modificationen der Pettenkofer'schen Methode und konnte constatiren, dass die von ihm gefundenen Zahlenwerthe unter der nach der Pettenkofer'schen und Gilm'schen Arbeiten acceptirten Normalzahl blieben. Im Mittel betrug der Kohlensäuregehalt der Luft in Rostock nach seinen Untersuchungen in den Jahren 1868—1871 2.92 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft.

Untersuchungen die von Reiset⁸⁾ in den Jahren 1873—1880 in Ecorcheboeuf und von Müntz und Aubin⁹⁾ im Jahre 1881 in Vincennes angestellt wurden, bestätigten die von Schulze gefundenen Zahlen vollkommen.

Im Jahre 1885 wurden in J. Liebig's Annalen der Chemie von Blochmann in Königsberg ausgeführte Bestimmungen publicirt, die in einer höchst scrupulösen Art mit ängstlicher Vermeidung der Fehlerquellen angestellt, ein dem von Schulze angegebenen Mittel gleiches Resultat bieten. Ferner sind auf physicalischem Wege von H. Heine¹⁰⁾ noch geringere Werthe, nämlich 2.62 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft ermittelt worden.

7) Landwirthschaftl. Versuchsstation. B. IX 1867, pag. 217. B. XIV 1871. pag. 366.

8) Annales de Chimie et de Physique S. V T. 26. 1882. p. 145.

9) Ibidem. pag. 222.

10) Annalen der Physik und Chemie N. F. B. 16. 1882.

Nach dieser kurzen Uebersicht, scheint es mir von Interesse die von den hervorragendsten Forschern gefundenen Mittelzahlen ihrer Beobachtungen, behufs Constatirung des Einflusses, welchen die Fortschritte der analytischen Chemie auf die gefundenen Werthe ausgeübt haben, tabellarisch zu veranschaulichen.

Beobachter.	Ort.	Jahr.	Anzahl der Bestimmungen.	Kohlensäuregehalt der Luft.
A. Humboldt	Paris	1799	3	1—2%
Dalton	Manchester	1802		0.16ew.0%
Saussure	Genf	1809—15	6	6.0‰
Thénard	Paris	1813		3.91 „
Saussure	Genf	1816—28		4.9 „
„	„	1827—30	227	4.1 „
Brunner	Bern	1832		4.18 „
Tissandier	Auf ein. Ballonfahrt 800 ^m hoch			2.14 „
	1000 ^m „			3.0 „
Boussingault	Paris	1839—40	142	4.0 „
Marchand	Halle	1845	150	3.1 „
Levy	Atl. Ocean	1847	11	4.6 „
A. u. H. Schlagintweit	Kärnthen	1853		5.8 „
„	Schweiz 3400—4000 ^m hoch			9.0 „
Gilm	Innsbruck	1857	19	4.15 „
Pettenkofer	München	1858		4.5 „
Regnault	Paris	1859		4—6 „
Schulze	Rostock	1863—64	431	3.64 „
„	„	1868—71	1034	2.92 „

Beobachter.	Ort.	Jahr.	Anzahl der Bestimmungen.	Kohlensäuregehalt der Luft.
Farsky	Oesterreich			3.43‰
Thorpe	Südamerika	1866	31	3.28 „
„	über dem irischen Canal und atlant. Ocean	1865—66	44	3.00 „
Fittbogen u. Haesselbart	?	?	?	3.2 „
Henneberg	Weende	1872	17	3.2 „
Risler	Calives	1872—73		3.0 „
Reiset	Ecorcheboeuf	1873—80	104	2.90 „
Claesson	Lund	1875	10	2.8 „
Levy	Neu Granad.			4.0 „
„	Monsouris	1877—83	2500	3.0 „
Armstrong	Grasmere	1879	27	2.96 „
Truchot	Clermont (395 ^m hoch)			3.13 „
„	Puy de Dôme (1446 ^m hoch)			2.03 „
„	Pic de Sancy (1884 ^m hoch)			1.72 „
Müntz u. Aubin	Vincennes	1881	35	2.84 „
„	Süd u. Centralamerika	1882	40	2.78 „
Dumas	Paris	1882		2.8—3.5
Reichardt	Jena	1882—84	10	3.0 „
Ebermayer	Bayr-Hochebene, — Gebirge	1883—84	50	3.2 „
Heine	Giessen	1882	50	2.62 „
Blochmann	Königsberg	1885	35	3.00 „

Nachdem ich mich mit der Literatur der Kohlensäurebestimmungen näher bekannt gemacht hatte, entschloss ich mich meine Untersuchungen nach der Pettenkofer'schen Methode auszuführen. Diese Methode ist in Lehr- und Handbüchern so vielfach besprochen worden, dass ich sie hier wohl als bekannt voraussetzen kann. Ich bemerke deshalb nur, dass, wenn Pettenkofer ursprünglich die durch Einführung mittelst eines Blasebalges in Flaschen von bekannter Capacität gebrachte Luft durch Schütteln mit bekannten Mengen von verdünntem Barytwasser von der Kohlensäure befreite und später durch Rücktitriren mit verdünnter Oxalsäurelösung unter Anwendung von Curcumapapier den Ueberschuss des Barytwassers und damit die Menge absorbirter Kohlensäure fand, schon bald nach dem Bekanntwerden der Methode Veränderungen derselben vorgenommen worden sind. Diese beziehen sich zum Theil auf den benutzten Indicator (Lackmus, Rosolsäure, Phenolphthalein etc), zum Theil auf die Ausführung des Experimentes selbst (Verschluss der Flaschen, Einführung der Normallösung, Ausführung der Rücktitrirens). Auch auf diese Details brauche ich hier nicht einzugehen, da bereits Blochmann und Andere dieselben beleuchtet haben. Uebrigens habe ich, um mich mit der Methode bekannt zu machen, anfangs mich ziemlich an die alte Pettenkofer'sche Ausführungsart gehalten, dann aber allmählig das Verfahren so modificirt, wie es mir für meine Zwecke erforderlich zu sein schien. *)

*) Den von Blochmann empfohlenen Apparat konnte ich mir in Dorpat nicht gleich beschaffen, und unterblieben, da er auch in Berlin nicht vorräthig war, Versuche mit demselben.

Ich füllte anfangs reine, vollkommen trockene aus hellgrünem Glase angefertigte Flaschen, deren Rauminhalt durch Ausmessen mit Wasser von 15° C. genau bestimmt war, mittelst eines Handblasebalges mit der zu untersuchenden Luft, indem ich 200—300 Blasebalgstöße ausführte. Die Ausströmungsöffnung besagten Blasebalges war durch ein Rohr aus vulkanisirtem Kautschuk mit einer bis an den Boden der Flasche reichenden Glasröhre verbunden. Hierauf wurden mit einer Pipette 50 Cbcm. Barytlauge in die Flasche gebracht und dieselbe mit einem Kautschukpropf, der durch längeres Liegenlassen in verdünnter Kalilauge und destillirtem Wasser von dem ihm etwa anhaftenden Schwefel und später wiederum von der Kalilauge befreit war, verschlossen. Die Flasche wurde nun eine halbe Stunde lang geschüttelt, um die Absorption der Kohlensäure durch die Barytlauge zu beschleunigen. Die trübe Flüssigkeit brachte ich darauf in einen Glaszylinder, welcher durch eine Glasplatte verschlossen wurde, um den Inhalt desselben vor der Einwirkung der Luft des Arbeitsraumes einigermassen zu schützen. Nachdem sich nun das Baryumcarbonat niedergesetzt hatte und die oberen Schichten der Flüssigkeit vollkommen klar waren, wurden mit einer Pipette 10 Cbcm. derselben abgehoben und in ein 50 Cbcm. fassendes Fläschchen mit engem langem Halse gebracht. Nach Hinzufügung von 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung wurde durch Titration mit Oxalsäure die von der Barytlauge absorbirte Kohlensäuremenge bestimmt.

Zu meinen Versuchen stellte ich mir die nothwendigen Lösungen in der von Pettenkofer angegebenen Concentration dar und zwar eine Barytlauge, bestehend aus 7 Grm. reinsten krystallisirten Barythy-

drats auf ein Liter destillirten ausgekochten Wassers, wobei ich jede Spur von Aetzkali oder Aetznatron durch Hinzufügen von etwa 0.2 Grm. reinsten neutralen Baryumchlorids pro Liter zu vermeiden suchte. Ferner fertigte ich zur Titration der Barytlauge eine Lösung von 2.8636 Grm. reinsten unverwitterter Oxalsäure pro Liter destillirten Wassers an. In einer derartigen Lösung entspricht bekanntlich 1 Cbcm. Oxalsäure 1 Mgrm. Kohlensäure. Als Indicator bediente ich mich der von Luck angegebenen einprocentigen verdünnten alkoholischen Phenolphthaleinlösung, da die früher benutzte Lackmus- resp. Curcumpapierprüfung keine so prägnante Reaction giebt, als es bei dieser der Fall ist.

Um die Normallösung der Barytlauge herzustellen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Es wurden mit einer Pipette 10 Cbcm. derselben in ein kleines Fläschchen von oben beschriebener Form gebracht, ein bis zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugesetzt und hierauf aus einer in $\frac{1}{10}$ Cbcm. getheilten Mohr'schen Bürette mit Erdmann'schem Schwimmer Oxalsäure bis zum vollständigen Verschwinden der rosa Färbung hinzugeträufelt. Diese Procedur wurde zweimal wiederholt und als Titer der Barytlösung das arithmetische Mittel aus den drei Bestimmungen genommen. Zugleich möchte ich bemerken, dass ich alle drei bis vier Tage mir frische Lösungen der Barytlauge und Oxalsäure anzufertigen pflegte und erstere so aufbewahrte, dass durch ein etwaiges Zurückgehen der Concentration entstehende Fehler nach Möglichkeit vermieden wurden. Zudem unterliess ich es nicht, mich häufig, zuletzt täglich vor Anwendung der Lösung von ihrer Concentration zu überzeugen.

Bevor ich an meine eigentlichen Bestimmungen ging, führte ich behufs Erlangung einiger Fertigkeit und behufs Kennenlernens der bei dieser Methode in Frage kommenden Fehlerquellen eine Reihe von Untersuchungen aus, die anfangs in einem Auditorium, dessen Luft reichlich mit Kohlensäure geschwängert war, vorgenommen und später auf dem Dache des im Centrum der Stadt gelegenen pharmaceutischen Instituts fortgesetzt wurden. Die von mir nach der angegebenen Methode ausgeführten Untersuchungen führten leider nicht zu den gewünschten Resultaten, indem ich wenig übereinstimmende und den neueren Angaben nach zu hohe Zahlenwerthe erhielt. Ich konnte nicht umhin der Meinung Schulze's beizupflichten, dass die Luft des Arbeitsraumes, in welchem die Titration vorgenommen wird, Fehler bedinge, um so mehr als ich gezwungen war in einem Arbeitsraume, dessen Luft recht kohlenstoffhaltig war und auch sonst noch zeitweise flüchtige Säuren enthielt, zu titiren. Ebenso erkannte ich, dass die Exhalationsluft des Arbeiters bei Ausführung der von Pettenkofer vorgeschriebenen Manipulationen von störendem Einfluss sei. Daher beschloss ich zunächst die von Schulze vorgeschlagene Modification des Pettenkofer'schen Verfahrens in Betracht zu ziehen.

Bei Parallelversuchen, die ich anstellte, konnte ich constatiren, dass ich mich in meiner Voraussetzung nicht getäuscht. Was das Füllen der Flaschen anbelangt, glaubte ich bei meinen Voruntersuchungen die Beobachtung gemacht zu haben, dass man nicht immer sicher sein könne, die in den Flaschen vorhandene Luft durch Blasebalgstösse de facto vollkommen ausgetrieben zu haben und nicht auch Verunreinigungen, wie Staub,

welcher dem Blasebalg anhaftete, in die Flasche gelangen zu lassen. Ferner schien es mir, wie gesagt, dass der Untersucher, der die Blasebalgstösse ausführt, sich nicht in der gehörigen Entfernung halten könne, um nicht etwa durch seine Exhalationsluft die zu untersuchende Luft schädlich zu beeinflussen.

Ich entschloss mich deshalb durch Aspiratoren die Luft in die Flasche zu führen und construirte folgende Vorrichtung: Die vollkommen reine und trockene*) mit Luft zu füllende Flasche von ca. 6 Liter Rauminhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropf verschlossen, durch dessen beide Oeffnungen zwei ca. 6 Mm. im Lumen haltende Glasröhren gingen. Der eine Schenkel der Röhre, durch welche die zu untersuchende Luft streichen sollte, reichte bis fast an den Boden der Flasche, während der andere ca. 15 Ctm. lange Schenkel sich oberhalb des Pfropfes direct in der zu aspirirenden Aussenluft befand. Das andere rechtwinklig gebogene Glasrohr reichte mit dem einen Schenkel nur bis dicht unter den Pfropf der Flasche in dieselbe hinein, während der andere Schenkel durch einen Gummischlauch mit dem Schenkel eines dritten rechtwinkligen Glasrohrs communicirte, welches einen gleichfalls luftdicht schliessenden Kautschukpfropf**) eines ca. 20 Liter

*) Die in Gebrauch gewesenen Flaschen wurden stets mit verdünnter Salpetersäure (nicht Essigsäure) ausgespült, dann mehrfach mit Wasser bis an den Rand gefüllt und geschüttelt, schliesslich noch einer Ausspülung mit destillirtem Wasser unterzogen; darauf wurden sie in den Trockenofen gebracht, wobei jedes stärkere Erhitzen derselben vermieden wurde, das Trockenwerden aber durch häufiges Umkehren und Ausfliessenlassen der noch in ihnen enthaltenen Wassertropfen beschleunigt. Die letzten Tropfen, welche ausflossen, wurden dann noch jedesmal auf ihre Neutralität hin geprüft.

**) Die Korke und die Gummiröhren waren auch hier durch

fassenden, als Aspirator dienenden Blechgefässes durchbohrte. Das ebenerwähnte Blechgefäss stand auf einem Tisch mit der zu füllenden Flasche auf gleicher Höhe und war mit Wasser, über dem sich eine Oelschicht befand, gefüllt. Am Boden des Gefässes war ein kleines Ausflussrohr eingelöthet, welches durch einen längeren Gummischlauch mit dem Ausflussrohre eines zweiten vollkommen gleichen, doch beträchtlich tiefer stehenden, Blechgefässes communicirte. Oeffnete ich nun den Quetschhahn, welcher den die beiden Blechgefässe verbindenden Gummischlauch verschloss, so floss das Wasser aus dem oberen Gefäss in das untere und wurde dadurch die Luft in die Glasflasche aspirirt. Sobald alles Wasser aus dem oberen in das untere Gefäss geflossen, was ich an einem Glasröhrchen, welches in den die beiden Blechgefässe verbindenden langen Gummischlauch eingeschaltet war, durch das Abfliessen des Oeles sehen konnte, so entfernte ich den Pfropf von dem nun leeren oberen Blechgefässe, stellte es nach unten, während ich das volle in gleiches Niveau mit der Flasche brachte und mit dem Kautschukpfropf verschloss. Diese Manipulationen wiederholte ich im Laufe von einer Stunde ca. 10mal, da, wie ich mich überzeugt, zehnmaliges Abfliessenlassen des Wassers, d. h. ein Durchleiten von ca. 200 Liter Luft durch die ca. 6 Liter fassende Flasche vollkommen genügte, um die in der Flasche zu Beginn der Füllung enthaltene Luft zu entfernen und dieselbe mit der zu untersuchenden Luft zu füllen.

Kalilauge vom Schwefel und durch Liegen in destillirtem Wasser wieder vom Kali befreit, so dass sie auf empfindliches Lackmuspapier nicht reagirten.

Nachdem ich auf diese Weise drei Flaschen zu gleicher Zeit mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hatte, brachte ich gleich am Orte der Füllung 50 Cbcm. Barytlauge mit einer Pipette, die vorher stets mit derselben Flüssigkeit ausgespült worden war, in diese Flaschen, worauf ich sie sofort mit einer dünnen, doppelt und während der kälteren Jahreszeit sogar dreifach zusammengelegten, Kautschukplatte luftdicht überband. Dieser zur Verwendung kommende Kautschuk wurde gleich den obenerwähnten Pfröpfen auf seine Neutralität sorgfältigst geprüft, wie auch aus ihm etwa anhaftende Schwefel oder Talkpartikelchen, durch Liegenlassen in verdünnter Kalilauge und Auswaschen mit destillirtem Wasser, entfernt waren.

Hierauf wurden die Flaschen eine halbe bis zwei Stunden lang geschüttelt und nun zum Rücktitriren des Barytüberschusses geschritten. Ich hatte während der von mir ausgeführten Bestimmungsreihen genügend Gelegenheit mich davon zu überzeugen, dass ein über die Dauer einer halben Stunde hinaus fortgesetztes Schütteln nicht erforderlich ist, wie auch ein längeres Stehenlassen der Flaschen mit Barytlösung die Resultate in keinerlei Weise beeinflusst. In einigen Fällen habe ich versuchsweise z. B. 24 Stunden lang das Barytwasser in der Flasche gelassen, ohne eine Differenz zu beobachten. Mir schien dieses wichtig als Beweis, dass das Barytwasser auch bei längerem Verweilen aus der Wand der von mir verwandten Flaschen nichts löste, welches das Experiment beeinflussen könnte. Bekanntlich hat Ebermayer¹¹⁾ auf eine derartige Fehlerquelle hingewiesen.

11) Die Beschaffenheit der Waldluft, Stuttgart, F. Enke, 1885, p. 14.

Wie Schulze empfiehlt, nahm ich das Rücktitriren in der Flasche selbst vor. Da ich bei meinen Untersuchungen bemerkt hatte, dass nach dem Durchstechen der straff gespannten Kautschukplatte vermittelst der Pipette, wie Schulze es angiebt, einige der ihr anhaftenden Tropfen aus der Flasche spritzten, vermied ich dieses, indem ich vorsichtig eine Falte hob und dieselbe mit einer Scheere in geringer Ausdehnung eröffnete. Nun wurde die der Innenfläche der Kautschukplatte, wie auch den Wandungen der Flasche anhaftende Barytlauge mit einer Mischung von ausgekochtem destillirtem Wasser und der obenangegebenen Phenolphtaleinlösung, vermittelst einer in die kleine Schnittöffnung der Kautschukplatte eingeführten 50 Cbcm. fassenden Pipette, abgospült.

Es ist der Einwurf gemacht worden, dass das zum Abspülen der Glaswandungen verwendete gekochte destillierte Wasser eine Fehlerquelle abgeben könne, da durch die Zersetzbarkeit des Glases das Wasser während des Processes des Erhitzens eine alkalische Reaction annehme. Wie aber die Untersuchungen von Emmerling¹²⁾ und Reiset¹³⁾ ergaben, ist bei der äusserst geringen Zeit, die das Abkochen erfordert, nur ein so minimier Fehler zu erwarten, dass man ihn ganz übergehen kann. Zudem müsste doch, falls das gekochte Wasser alkalisch reagiren würde, bereits beim Mischen desselben mit einer Phenolphtaleinlösung eine bemerkbare Farbveränderung eintreten, was mir trotz sorgfältigster Beobachtung niemals zu constatiren gelungen ist.

Hierauf brachte ich aus der Bürette Oxalsäurelösung in die Flasche bis die durch das Phenolphtalein

12) Annalen der Chemie und Pharm. B. 150, p. 275. 1869.

13) Annales de Chimie et de Phys. S. V. T. 26. V. 26. 1882. p. 272 u. 273.

bewirkte Färbung der Flüssigkeit vollkommen verschwand. Dabei machte ich die Erfahrung, dass das grünliche Glas eine genaue Controle der rosa Färbung nicht vollkommen möglich macht, da bekanntlich grün die Complementärfarbe zu roth ist. So controllirte ich denn zuletzt, ob die Flüssigkeit die rosa Färbung vollkommen verloren hatte, indem ich sie, nachdem ich in der Flasche keine Färbung mehr erkannte, in ein Becherglas von farblosem Glase brachte.

Aus der verbrauchten Menge Oxalsäure und dem bekannten Titer der Barytlauge wurde alsdann der Kohlensäuregehalt der Luft berechnet.

Sehen wir uns eine Bestimmung näher an:

Am 23./IV. (Nr. 296) erforderten:

1) 10 Cbcm. Barytlauge	9.89 Cbcm. Oxals. zur
Neutralis. 2) 10 " "	9.91 "
3) 10 " "	9.92 "

folgl. Titer für 10 Cbcm. Barytlauge = 9.9 Cbcm. Oxalsäure, für 50 Cbcm. Barytlauge, demnach 49.5 Cbcm. Oxalsäure; nach dem Schütteln mit der zu untersuchenden Luft wurden zur vollständigen Neutralisation

von 50 Cbcm. Barytlauge 46.4 Cbcm. Oxalsäure verbraucht,

somit waren 3.1 Cbcm. Oxalsäure durch Kohlensäure ersetzt worden.

Da nun 1 Cbcm. Oxalsäure 1 Mgrm. Kohlensäure entspricht und 0,50526 Cbcm. Kohlensäure bei 0° und 760 Mm. Barometerstand in Dorpat nach Prof. C. Schmidt 1 Mgrm. wiegen¹⁴⁾, so waren in der Flasche 0.50526 mal 3.1 = 1,566306 Cbcm. (C.) Kohlensäure enthalten.

Die in der Flasche enthaltene Luft musste nun auf

14) C. Kubly: Untersuchungen über die Wohnungsverhältnisse der ärmeren Bevölkerungsklasse etc. Inauguraldissertation, Dorpat 1867. p. 11.

0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt werden, um so die einzelnen Volumina vergleichen zu können. Nennen wir: **V** — das Volumen der angewendeten Flasche **b** — den beobachteten auf 0° reducirten Barometerstand **a** — die jeweilige Tension des Wasserdampfes **t** — die beobachtete Temperatur **α** — den Ausdehnungscoefficienten der Luft, der für jeden Grad 0,003665 ihres Volumens beträgt, so erhalten wir unter Benutzung des bekannten Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes als Volumen (V_0) der in der Flasche eingeschlossenen Luft bei 0° und 760 Mm. Barometerstand und unter Berücksichtigung der in die Flasche hineingebrachten 50 Cbcm. Barytlauge:

$$V_0 = \frac{(V - 50)(b - a)}{760(1 + \alpha t)}$$

Bei Vergleichung meines Barometers mit dem auf dem Observatorium zu meteorologischen Beobachtungen befindlichen erwies es sich einer Correctur von — 0.2 Mm. bedürftig; gleichzeitige Beobachtungen auf meinem Untersuchungsplatz und obengenanntem Observatorium zeigten auf meinem Barometer ein + von 0.6 Mm. Somit war ich in der Lage den von mir beobachteten Barometerstand durch den vom Observatorium gelieferten zu controliren.

Die jeweilige Tension des Wasserdampfes **a** wurde aus der relativen Feuchtigkeit berechnet. Bezeichnen wir nämlich dieselbe mit Q^*) und mit s die Tension^{**)} des gesättigten Wasserdampfes so ist:

$$Q = \frac{a}{s} \text{ somit } a = Q \cdot s$$

*) Q ist defnirt durch das Verhältniss der absoluten Feuchtigkeit (Anzahl von Grm. Wasserdampf in 1 Cbcm.) zu der bei der beobachteten Temperatur möglichen. Bei niedrigen Temperaturen entspricht a Grm. Wasserdampf in ein Cbcm. a Mm. Tension.

***) Den physik.-chem. Tabellen v. Landolt und Börnstein entnommen.

Die Werthe für die relative Feuchtigkeit und alle anderen meteorologischen Daten verdanke ich der freundlichen Mittheilung des Assistenten am meteorologischen Institut Herrn stud. F. Blumbach.

Unter Hinzuziehung des obengefundenen Kohlensäurevolumens erhalten wir für 10000 Vol. Luft:

$$P = \frac{10000 \times 3.1 \times 0.50526}{V_0}$$

Fassen wir alle Formeln zu einer einzigen zusammen und bezeichnen noch mit C die in der Flasche gefundenen Volumina Kohlensäure, so kommt

$$P = \frac{10000 \times C \times 760 (1 + \alpha t)}{(V - 50) (b - a)}$$

Führen wir unser oben in Angriff genommenes Beispiel weiter durch:

$$V = 6315$$

$$b = 742.3$$

$$t = 9.6$$

$$Q = 8.3$$

$$s = 8.9$$

$$a \text{ somit} = 7.387$$

$$\text{also } V_0 = \frac{(6315 - 50) (742.3 - 7.4)}{760 (1 + 0.003665 \times 9.6)} = 5852$$

$$P = \frac{10000 \times 3.1 \times 0.50526}{5852} = 2.67 \text{ Vol. Kohlensäure in 10000 Volumen Luft}$$

$$\text{oder } P = \frac{10000 \times 1.566306 (1 + 0.003665 \times 9.6) 760}{(6315 - 50) (742.3 - 7.4)} = 2.67$$

Vol. Kohlensäure in 10000 Volumen Luft.

Mehrfache Berechnungen ergeben nun, dass bei Zugrundelegung eines Volumens von 5000 — 6000 Cbcm. ein Fehler von 1 Mm. beim Ablesen des Barometerstandes erst in der dritten Decimalstelle, ein solcher von 1

Cbcm. bei Bestimmung des Volumens beim Ausmessen der Flasche erst in der vierten Decimalstelle des Werthes von P sich bemerkbar macht, während beim Titriren ein + oder — von $\frac{1}{10}$ Cbcm. Oxalsäure schon das Resultat um eine Einheit der ersten Decimalstelle erniedrigt resp. erhöht. Darum war ich auch bestrebt gerade auf diesen Theil meiner Bestimmungen die grösste Sorgfalt zu verwenden.

Der passendste Ort, an welchem ich am wenigsten den Einfluss der Wohnhäuser der Stadt, sich zersetzender organischer Substanzen etc. zu befürchten hatte, schien mir der Dompark zu sein, welcher um ca 38 Meter höher gelegen ist als das Centrum der Stadt. Und zwar wählte ich zu meinen Untersuchungen einen freien Platz, der ca. 40 Schritt lang und 30 Schritt breit war. Was die demselben zunächst gelegenen Gebäude anbetrifft, so war südöstlich vom Platze die ca. 80 Schritt entfernte Domruine, deren Chor bekanntlich zur Universitätsbibliothek ausgebaut ist, gelegen und hinter derselben in gleicher Richtung um weitere 120 Schritt entfernt, die klinischen Anstalten der Universität. In nordöstlicher Richtung verzweigten sich die grösstentheils mit Laubholz bepflanzten Alleen des Domparks, welche in diversen Schlängelungen zur Stadt hinabführten.

In dieser Richtung lag von Gebäuden das etwa 120 Schritt entfernte Domwächterhäuschen, an welches sich die Häuser des nördlichen, vom Platze ca. 200 Schritt entfernten Theiles der Stadt anschlossen. An der Westseite erhob sich ein kleiner Hügel, hinter welchem der Dompark abschüssig in einigen 100 Schritt zum nordwestlichen Theil der Stadt abfiel.

Die Reihe meiner Untersuchungen führte ich im Zeitraume vom 16^{ten} Februar bis zum 11^{ten} Mai 1887 aus und habe ich dieselben in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zahl der Beobachtungen.	Datum.	Zeit der Beobachtungen.	Barometerstand Mm. p. °C	Absoluter Feuchtigkeitsgehalt d. Luft.	Temperatur °C	Vol. CO ² i. 10000 V. Luft.			Mittel jeder Beobachtungreihe.	Tagesmittel.	Windrichtung — Stärke. M. p. Sec.	Bedeckung des Himmels.	Besondere Wittungsangaben.		
						Ohne Chlorale. Röhr.	Mit einem Chlorale. Röhr.	Chlorale. Röhr.							
99	16. März	1 U. A.	747.2	4.7	2.6	2.98	3.08	3.03	3.04	ENE 4.3	10	Graupeln.			
100		5 U. A.	748.2	4.2	3.0	2.78	2.94			2.62	E 2.8		10		
101		7 U. A.	749.0	4.3	2.2	2.56	3.74	3.48	3.16	ENE 2.8	10				
102						2.53									
103						3.23									
104						3.04									
105	17. "	1 U. A.	752.0	5.0	4.0	2.75	3.35	3.00	3.16	ENE 4.0	10	Nebel am Morgen Schnee.			
106					2.0	2.99				E 4.6	10				
107					4 U. A.	752.3	4.8	1.6	3.04	2.96	3.24		3.22	E 2.3	10
108									2.93						
109									3.04						
110									3.20						
111	18. "	7 U. A.	753.6	5.1	3.29	3.17	3.28	3.26	ENE 4.3	7	Nebel. Staunregen Schnee.				
112					5.0				2.96	E 4.0		10			
113					3.9	3.31	ENE 4.0	10							
114					1.6	3.17	ENE 4.0	10							
115					4.8	3.35	ENE 4.0	10							
116					3.5	3.35	ENE 4.0	10							

120	19. März	7 U. A.	758.2	3.7	2.6	3.18	3.13	3.22	NE 2.9	10	Schnee.								
121		12 U. M.	755.7	3.6	4.9	3.01			2.74	NE 2.9		10							
122		1 U. A.	755.4	3.3	5.6	2.54	2.57	2.54	2.69	ENE 2.9		10							
123						4 U. A.				754.7		3.7	4.0	2.80	2.69	E 1.7	10		
124						7 U. A.				754.5		3.7	2.3	2.58	2.47	2.78	2.78	E 0.5	10
125														2.68					
126	20. "	11 U. M.	754.4	4.1	5.8	2.88	2.73	2.75	2.63	NNE 1.3	10	Nebel.							
127						2.72													
128						12 U. M.	752.7	4.0	7.2	2.51	2.63		2.51	2.63	NE 1.2	10			
129										2.52									
130										2.51									
131										2.51									
132	21. "	1 U. M. (Nachts.)	751.3	3.7	0.	2.72	2.73	2.73	2.72	SSE 0.7	10	Nebel.							
133					2.86														
134					2 U. M.	751.3	3.8	0.	2.62	2.53	2.45		2.92	SSW 1.1	10				
135									2.44										
136									2.47										
137									3.02										
138	3 U. M.	751.3	3.9	0.	2.82	2.53	2.92	2.79	SSW 1.3	10									
139					2.82														
140					6 U. A.				744.6	3.5	1.6	2.80	2.53	2.92	2.79	SE 2.6	10		
141												2.78							
142	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147								
143												147							
144	147																		
145	147																		
146	147																		
147	147																		

Zahl der Beobachtungen.	Datum.	Zeit der Beobachtungen.	Barometerstand Mm. p. O.	Absoluter Feuchtigkeitsgehalt d. Luft.	Temperatur C.	Vol. CO ₂ i. 10000 V. Luft. Ohne Chlorale. Höhr. Mit einem Chlorale. Höhr.	Mittel jeder Beobachtung.	Tagesmittel.	Windrichtung — stärke M. p. Sec.	Bedeckung des Himmels.	Besondere Witterungsangaben.
148	23. März	1 U. A.	741.0	4.5	2.4	2.79 2.55	2.35		WNW 1.9	10	
149							2.67	2.52			
150		7 U. A.	743.6	4.4	1.2	2.46 2.29	2.44		WNW 3.6	10	
151							2.37				
152		4 U. A.	742.2	6.1	5.3	2.18 2.13	2.15		WSW 3.8	10	
153	24. "						2.10	2.12			
154		5 U. A.				2.14 2.06	2.15				
155						2.15 1.98	2.15	2.09	W 1.6	10	
156	25. "	11 U. M. 1 U. A.	751.3 751.9	3.9 4.1	2.6 4.0	2.10 3.02	1.96				
157						3.00 2.83	2.95		NE 1.4	3	In der Nacht und am Morgen Schnee.
158		6 U. A.	752.3	4.1	2.5	3.02 3.00	3.04	3.09	NE 1.4	3	Nebel.
159	26. "					2.83 3.33	3.24				
160		7 U. A.	752.0	4.1	-1.0	3.33 3.16	3.05				
161											
162											
163											
164											
165											
166											
167											
168											

169	27. März	1 U. A.	752.3	2.8	4.3	2.75 2.85	2.97		N 4.5	0	
170							2.79	2.92			
171		7 U. A.	751.6	3.5	2.3	2.77 3.06	3.05		Windstille	0	
172											
173		1 U. A.	750.1	4.1	2.5	2.21 2.23	2.22	2.30	NNW 6.1	10	Einzelne Schneeflocken.
174	28. "						2.39				
175		7 U. A.	751.6	2.5	-1.5	2.49 2.30	2.19		N 3.1	0	Nebel.
176											
177		1 U. A.	757.0	6.3	10.4	2.85 2.85	2.82	2.73	W 3.4	6	
178	30. "						2.64				
179		7 U. A.	756.8	5.1	8.1	2.69 2.50	2.64		W 3.4	0	
180							2.31				
181		1 U. M. (N.) 7 U. M.	756.9 755.6	5.1 5.0	-0.5 4.2	2.31 2.09	2.09	2.65	SSW 5.2	0	
182	31. "										
183							1.90	2.65	WSW 3.2	0	
184		7 U. A.	754.1	6.1	8.9	3.07 2.75	2.91		WSW 2.8	0	
185											
186											
187											
188											
189											
190											
191											
192											
193											
194	1. April	1 U. M. (N.)	751.5	4.9	3.8	2.74 2.80	2.68	2.76	NNE 1.2	0	
195											
196											

Zahl der Beob-	Datum.	Zeit der Beob-	Barometerstand Mm. u. O.	Absoluter Feuch-	tigitätsgehalt d. Luft.	Temperatur C°	Vol. CO ₂ i. 10000 V. Luft.			Mittel jeder Beobachtungs- reihe.	Tagesmittel.	Windrich- tung — stärke M. p. Sec.	Bedeckung des Himmels.	Besondere Witte- rungsangaben.
							Ohne Chlorcalc. Rohr.	Mit einem Chlorcalc. Rohr.	Chlorcalc. Rohr.					
197	1. April	7 U. M.	747.6	4.8	3.9	2.61	2.65		2.65		WSW 6.3	0		
198						2.69								
199		1 U. A.	749.4	5.4	5.7	2.80	2.81		2.81	2.76	WNW 4.2	10		
200						2.83		2.78						
201		7 U. A.	750.6	4.6	2.0	2.89	2.81	2.69			ENE 2.2	10	Nebel.	
202						2.74								
203		1 U. A.	749.5	4.0	1.6	3.21					NE 4.2	10	Schnee.	
204	2. April					3.24								
205						3.18	3.13		3.13	3.13				
206						3.06								
207						2.99		2.98						
208		1 U. A.	748.2	2.8	3.8	2.68	2.53		2.53	2.48	WNW 5.1	8		
209						2.39								
210						2.46								
211	10. "	7 U. A.	750.7	3.6	2.5	2.31	2.43		2.43		WSW 2.9	5		
212						2.52								
213						2.11								
214						2.07								
215		12 U. M.	755.4	3.8	9.5	2.11	2.09		2.09	2.23	SW 4.1	0		
216	11. "													
217														

218		1 U. A.	754.4	3.8	9.6	2.22	2.13		2.13	2.23	SW 4.1	9	
219						2.12							
220						2.05							
221		7 U. A.	755.1	4.0	8.4	2.54	2.47		2.47		ESE 2.8	0	Nebel.
222						2.40		2.30					
223						2.92							
224	12. April	1 U. M. (Nachts)	757.0	4.5	0.5	3.07	2.99		2.99	2.77	SW 1.2	0	
225						2.72							
226		9 U. M.	757.4	5.4	10.4	2.40	2.62		2.62		SE 4.1	6	
227						2.73							
228						2.71							
229						2.66							
230		11 U. M.	757.4	5.4	13.5	2.85	2.68		2.68		SE 4.1	4	Nebel.
231						2.77		2.36					
232		7 U. A.	757.7	6.8	9.0	2.65	2.81		2.81				
233						2.52							
234		1 U. A.	759.3	7.1	15.6	2.65	2.56		2.56	2.69	ESE 6.4	4	
235	13. "					2.50							
236						2.87							
237		4 U. A.	758.9	7.7	17.5	2.82	2.84		2.84		ESE 6.4	10	
238						2.82							
239						2.91							
240						2.51							
241		7 U. A.	759.0	7.1	11.2	2.66	2.69		2.69		ESE 4.3	9	
242						2.66							
243						2.90							
244		1 U. M. (N.)	761.4	6.2	6.4	2.90					ESE 3.8	0	
245	14. "												

Zahl der Beob-	Datum.	Zeit der Beob-	Barometerstand	Absoluter Feuch-	Temperatur	Vol. CO ² i.		Mittel jeder	Tagesmittel.	Windrich-	Bedeckung des	Besondere Witte-
						Ohne	Mit einem					
achtungen.	Km. ° O	tigkeit d. Luft.	Co.	Chlorale.	Chlorale.	Bohr.	Bohr.	Beobachtung-	M. p. Sec.	Himmels.	des	Himmels.
246								2.51				
247		7 U. M.	750.0	6.9	9.8	2.09	2.53	2.41		ESE 4.0	6	
248		1 U. A.	760.2	10.3	20.2	2.40	2.46	2.15	2.24	ESE 3.8	0	
249		2 U. A.	760.2	10.3	21.2	2.24	2.05	2.04		SE 3.0	0	
250		7 U. A.	760.2	10.1	14.2	2.19	2.08	2.12		ESE 3.1	0	
251		7 U. M.	761.-	7.6	12.2	2.01	2.12	2.53		E 2.5	2	
252		1 U. A.	760.6	8.8	23.4	2.05	2.44	2.52	2.58	S 4.0	1	
253	15. April	7 U. A.	760.1	10.2	14.2	2.67	2.67			SSE 1.6	4	
254						2.49	2.19					
255						2.61	2.76					
256						2.76	2.67					
257						2.67	2.67					
258						2.49	2.19					
259						2.61	2.76					
260						2.76	2.67					
261						2.67	2.67					
262						2.49	2.19					
263						2.61	2.76					
264						2.76	2.67					
265						2.67	2.67					
266						2.49	2.19					

267						2.68	2.73	2.69	2.58			
268		1 U. M.	761.4	7.4	10.6	2.73	2.55	2.55		SSW 0.8	0	
269	16. April	(Nachts)	761.4	7.4	10.6	2.55	2.56	2.55		Windstille	4	Nebel.
270		7 U. M.	760.0	8.5	13.6	2.56	2.55	2.51	2.46			
271		5 U. A.	759.5	9.5	18.6	2.54	2.62	2.32		WSW 1	4	Kurz vor einem Ge-
272		7 U. A.	758.6	7.8	13.8	2.62	2.39	2.05	2.05	WSW 0.7	10	witter.
273		2 U. A.	750.6	9.3	21.1	2.48	2.29	2.05		WSW 0.7	10	Am Tage vorher
274		10 U. M.	746.9	6.2	8.4	2.29	2.18	2.31	2.31	WSW 3.1	10	starker Regen.
275		1 U. A.	754.4	5.3	11.4	2.18	2.15	2.31	2.31	WSW 3.1	10	Kurz vor einem Ge-
276		7 U. A.	753.2	5.4	11.2	2.15	2.15	1.91	1.91	WSW 4.7	10	witter.
277		7 U. A.	742.2	10.3	14.3	2.18	2.18	2.28	2.28	WSW 6.1	10	Am Tage vorher
278						1.87	1.96	2.28	2.28	E 1.8	7	starker Regen.
279						1.96	1.96	2.56	2.56	S 3.1	10	
280						2.53	2.10	2.56	2.56			
281						2.10	2.10	2.56	2.56			
282						1.91	1.88	2.56	2.56			
283						1.88	1.95	2.56	2.56			
284						1.95	2.13	2.56	2.56			
285						2.13	2.19	2.56	2.56			
286						2.19	2.22	2.56	2.56			
287						2.22	2.25	2.56	2.56			
288						2.25	2.34	2.56	2.56			
289						2.34	2.24	2.56	2.56			
290						2.24	2.60	2.56	2.56			
291						2.60	2.52	2.56	2.56			
292						2.52	2.52	2.56	2.56			
293						2.52	2.52	2.56	2.56			
294						2.52	2.52	2.56	2.56			

Zahl der Beobachtungen.	Datum.	Zeit der Beobachtungen.	Barometerstand mm. p. °	Absoluter Pensch- tighaltsgehalt d. Luft.	Temperatur C.	Vol. CO ² i. 10000 V. Luft. Ohne Chlorale. Mit einem Rohr. Chlorale. Rohr.	Mittel jeder Beobachtung.	Tagesmittel.	Windrich- tung — stärke M. p. Sec.	Bedeckung des Himmels.	Besondere Witte- rungsangaben.
295	23. April	1 U. A.	742.3	7.0	9.6	2.57	2.72	2.72	SSW 5.6	10	Kurz vor einem Regen.
296	"	"	"	"	"	2.67	"	"	"	"	"
297	"	"	"	"	"	2.71	"	"	"	"	"
298	24. "	1 U. A.	749.4	4.8	9.4	2.78	2.47	2.47	W 5.3	4	"
299	"	"	"	"	"	2.40	"	"	"	"	"
300	"	"	"	"	"	2.52	"	"	"	"	"
301	"	"	"	"	"	2.51	"	"	"	"	"
302	25. "	7 U. A.	751.9	3.3	5.0	2.97	2.96	2.96	NW 4.4	2	"
303	"	"	"	"	"	2.90	"	"	"	"	"
304	"	"	"	"	"	3.00	"	"	"	"	"
305	"	1 U. M. (Nachts)	757.3	4.3	0	2.76	2.78	2.78	WNW 2.4	0	"
306	"	"	"	"	"	2.92	"	"	"	"	"
307	"	"	"	"	"	2.67	"	2.51	WNW 1.8	7	"
308	"	"	"	"	"	2.27	"	2.25	"	"	"
309	"	"	"	"	"	2.24	"	"	"	"	"
310	27. "	1 U. A.	760.6	4.0	9.0	2.30	2.24	2.24	NNW 4.5	10	"
311	"	"	"	"	"	2.19	"	"	"	"	"
312	"	"	"	"	"	2.86	"	"	"	"	"
313	"	"	"	"	"	2.78	"	2.82	ESE 3.1	9	"
314	"	"	"	"	"	2.88	"	"	"	"	"
315	29. "	1 U. A.	751.7	4.1	13.2	2.70	"	"	"	"	"

Zahl der Beobachtungen.	Datum.	Zeit der Beobachtungen.	Barometerstand mm. p. °	Absoluter Pensch- tighaltsgehalt d. Luft.	Temperatur C.	Vol. CO ² i. 10000 V. Luft. Ohne Chlorale. Mit einem Rohr. Chlorale. Rohr.	Mittel jeder Beobachtung.	Tagesmittel.	Windrich- tung — stärke M. p. Sec.	Bedeckung des Himmels.	Besondere Witte- rungsangaben.
316	"	"	"	"	"	2.26	2.48	2.48	ENE 4.6	10	"
317	"	"	"	"	"	2.48	"	"	"	"	"
318	30. April	4 U. A.	746.3	7.2	6.8	2.90	2.75	2.75	W 2.2	10	"
319	"	"	"	"	"	2.60	"	"	"	"	"
320	"	"	"	"	"	2.47	2.35	2.35	WSW 3.0	10	"
321	1. Mai.	1 U. A.	751.0	6.3	9.8	2.68	2.59	2.59	WSW 2.0	10	"
322	"	"	"	"	"	2.63	"	"	"	"	"
323	"	"	"	"	"	2.71	"	"	"	"	"
324	2. "	1 U. A.	756.5	6.6	12.4	2.64	2.68	2.68	WSW 2.0	10	"
325	"	"	"	"	"	2.68	"	"	"	"	"
326	"	"	"	"	"	2.68	"	"	"	"	"
327	3. "	1 U. A.	760.9	4.5	14.6	2.45	2.49	2.49	WSW 5.6	10	"
328	"	"	"	"	"	2.48	"	"	"	"	"
329	"	"	"	"	"	2.55	"	"	"	"	"
330	4. "	12 U. M. (Nachts.)	760.7	4.9	6.2	2.58	2.61	2.61	WSW 2.8	0	"
331	"	1 U. A.	757.8	5.4	18.0	2.65	"	2.79	SW 5.7	0	"
332	"	"	"	"	"	2.47	"	"	"	"	"
333	"	"	"	"	"	3.09	"	"	"	"	"
334	"	"	"	"	"	2.46	"	"	"	"	"
335	5. "	7 U. A.	760.7	5.9	13.2	2.38	2.38	2.38	ENE 4.6	0	"
336	"	"	"	"	"	2.31	"	"	"	"	"
337	"	"	"	"	"	2.40	"	"	"	"	"
338	6. "	1 U. M. (Nachts.)	760.8	4.9	6.6	2.37	2.38	2.38	E 1.6	0	"
339	"	"	"	"	"	2.37	"	"	"	"	"
340	"	"	"	"	"	2.56	2.02	2.49	SE 3.4	10	"
341	"	"	"	"	"	2.67	"	"	"	"	"
342	"	"	"	"	"	2.67	"	"	"	"	"
343	"	"	"	"	"	2.67	"	"	"	"	Nebel.

Zahl der Beobachtungen.	Datum.	Zeit der Beobachtungen.	Barometerstand Mm. $\frac{1}{10}$ Oo	Absoluter Feuchtigkeitsgehalt d. Luft.	Temperatur C.	Vol. CO ₂ i. 10000 V. Luft. Ohne Chlorale. Bohr.	Mit einem Chlorale. Bohr.	Mittel jeder Beobachtungsreihe.	Tagesmittel.	Windrichtung — Stärke. M. p. Sec.	Bedeckung des Himmels.	Besondere Witterungsangaben.
344	7.	1 U. M. (Nachts.)	752.4	10.8	15.0	2.52		2.54		S.E. 1.8	10	
345						2.56	2.40		2.32			
346		8 U. A.	754.7	9.2	16.0	2.07		2.10		S.S.W. 2.5	10	
347						2.12						
348						2.08				Windstille	10	
349	8.	12 U. M. (Nachts.)	755.0	8.3	11.6	2.49		2.50	2.65			
350						2.56		2.80		E.S.E. 2.3	10	Am Tage um 6 Uhr Gewitter.
351						2.44						
352		11 U. Ab. (Nachts.)	753.9	11.9	16.0	2.81		2.63		S.E. 2.0	10	
353						2.78						
354		1 U. M. (Nachts.)	753.2	11.8	14.8	2.48		2.86	2.97	S.E. 1.4	10	
355						2.78						
356		2 U. M. (Nachts.)	752.6	11.8	14.2	2.97		3.24	2.97	E.S.E. 1.5	10	
357						2.75						
358		3 U. M. (Nachts.)	752.1	11.7	13.8	3.30		3.15		S.S.E. 2.1	6	
359						3.18						
360		12 U. M. (Nachts.)	750.1	9.7	16.4	3.14				E.S.E. 2.5	6	
361						3.17						
362		1 U. M. (Nachts.)	749.5	9.7	14.8	3.05		3.13				
363	10.					3.22						
364												

365		2 U. M. (Nachts.)	749.5	9.7	15.0	2.90		2.92		E.S.E. 1.6	4	
366						2.94						
367		3 U. M. (Nachts.)	749.2	9.7	13.2	2.93		2.92	2.76	E.S.E. 1.6	5	
368						2.92						
369		11 U. A. (Nachts.)	750.7	11.3	13.0	2.36		2.08		S.E. 1.6	3	
370						1.99						
371	11. Mai					1.88						
372							1.73					
373		1 U. M. (N.)	750.3	11.2	12.8	2.39		2.39		S.E. 1.5	0	
374						2.37		2.37	2.22	E.S.E. 1.4	5	
375		2 U. M. (N.)	750.9	11.0	12.0	2.37		2.30		S.E. 1.4	5	
376		3 U. M. (N.)	751.2	11.0	11.2	2.30		1.85		W.S.W. 2.1	5	
377		12 U. M.	757.7	10.6	13.4	1.85						
							1.71					

Das Gesamtmittel für die von mir ausgeführten 377 Bestimmungen berechnet sich zu 2.66 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft, wobei der Kohlensäuregehalt zwischen dem Maximum von 3.61 und dem Minimum von 1.85 schwankte.

Die Monatsmittel würden folgendes Verhalten zeigen:

Februar	10 Tage	2.81 Vol. Kohlensäure in 10000 V. L.
	" "	(Mittel aus 37 Best.)
März	28 " "	2.79 " " (" " 155 ")
April	23 " "	2.50 " " (" " 126 ")
Mai	11 " "	2.57 " " (" " 56 ")

Nicht zu übersehen sind die Schwankungen des Kohlensäuregehalts an den einzelnen Tagen, welche aus der Haupttabelle ersichtlich sind, ja selbst den einzelnen Tageszeiten und könnte folgende Zusammenstellung, bei welcher die Resultate nach den Tageszeiten (von 3 zu 3 Stunden) gruppiert sind, Letzteres veranschaulichen:

1—3 Uhr Morgens	2.68 (Mittel aus 40 Bestimmung.)
4—6 " "	— (" " — ")
7—9 " "	2.46 (" " 16 ")
10—12 " "	2.49 (" " 28 ")
1—3 Uhr Abends	2.66 (" " 95 ")
4—6 " "	2.73 (" " 83 ")
7—9 " "	2.69 (" " 66 ")
10—12 " "	2.63 (" " 12 ")

Auffallend ist jedenfalls das Zunehmen des Kohlensäuregehalts von 7 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends.

Den von Saussure, Boussingault¹⁶⁾, Armstrong und Reiset angegebenen Unterschied im Verhalten des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft am

16) Annales de Chimie et de Physique 8e. serie, T. X.

Tage und in der Nacht nachzuweisen, ist mir leider nicht gelungen; vielleicht ist das auf die nur geringe Zahl von mir ausgeführter Nachtbestimmungen zu beziehen. Indessen haben bekanntlich auch andere Autoren, welche nach Saussure, Boussingault etc. ihre Untersuchungen ausführten, ein dem meinigen gleiches Resultat erlangt. Ich fand als Mittel der Tagesbestimmungen (von 325 Vers.) 2.66 Kohlensäure in 10000 Volumen Luft, während das Mittel der Nachtbestimmungen (von 52 Vers.) ein fast gleiches Resultat nämlich 2.67 Vol. Kohlensäure in 10000 Volumen Luft bietet. (Die ersteren fallen zwischen 7 Uhr Morgens und 9 Uhr Abends.)

Von Interesse könnte eine eventuelle Abhängigkeit des Kohlensäuregehalts vom Barometerstande, der Temperatur- und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft sein und habe ich versucht durch folgende Rechnungen Solches zu zeigen.

Ich habe meine Bestimmungsreihe in zwei gleiche Hälften zu theilen gesucht, deren eine den niedrigeren, die andere den höheren Barometerständen Temperatur- und Feuchtigkeitsbestimmungen entsprachen. So erhielt ich folgende Zahlen:

Mittel des Barometerstandes.	Minimum und Maximum des Barometerstandes.	Mittel des Kohlensäuregehaltes.
749.0	von 741.0 bis 752.7	2.72
758.4	" 753.2 " 770.1	2.60

Mittel der Temperatur.	Minimum und Maximum der Temperatur.	Mittel des Kohlensäuregehaltes.
0.8	von - 7.8 bis + 5.0	2.79
13.2	" + 5.0 " + 23.4	2.53

Mittel der absol. Feuchtigkeit.	Minimum u. Maximum der absol. Feuchtigkeit.	Mittel des Kohlensäuregehaltes.
3.35	von 1.5 bis 4.6	2.74
7.48	„ 4.7 „ 11.9	2.59

Instructiv für die Einwirkung des Nebels, Schnee's und Regens auf den Kohlensäuregehalt der Luft sind unter anderem die Beobachtungen vom 3. und 17^{ten} März, 17, 19, 23. und 24^{ten} April (cf. Haupt-tabelle, welche uns ein deutliches Ansteigen des Kohlensäuregehaltes, bei Eintritt solcher wässriger Niederschläge und das Fallen desselben nach ihrem Aufhören anzeigen. So sehen wir z. B. in den Bestimmungen am 3. März um 2 Uhr Abends bei Beginn eines Schneefalls den Kohlensäuregehalt in der Höhe von 3.61 in 10000 Vol. Luft; nach einer Stunde fällt er bereits auf 3.03. Der Schneefall dauert fort und können wir um 4 Uhr Ab. ein weiteres Sinken des Kohlensäuregehaltes constatiren, er beträgt nun 2.40, und fällt schliesslich nach Aufhören des Schneefalls auf nur 2.33 in 10000 Vol Luft.

Um die Abhängigkeit der von mir gefundenen Kohlensäuremenge von der Feuchtigkeit der Luft beobachten zu können, pflegte ich an besonders feuchten Tagen neben den wie gewöhnlich ausgeführten Versuchen, einen Parallelversuch anzustellen, bei welchem eine der zu füllenden Flaschen mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, um die zu aspirirende Luft von ihrem Feuchtigkeitsgehalt zu befreien. Es gelang mir beständig in der mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Flasche weniger Kohlensäure nachzuweisen, als es in den anderen gleichzeitig gefüllten Flaschen der Fall war.

Ich lasse dahingestellt, ob nicht diese Erfahrung noch auf eine Fehlerquelle hinweist, welche darin besteht, dass sich gelegentlich etwas Feuchtigkeit der Luft in der Flasche verdichtet und dann Kohlensäure zurückhält. Allerdings beobachtete ich auch an warmen Tagen Differenzen, welche aber geringer waren wie diejenigen an kalten Tagen. (Das Chlorcalcium reagirte vollkommen neutral.)

Was die Bedeckung des Himmels anbelangt, so scheint dieselbe von keinem weiteren Einfluss auf das Ergebniss des Versuchs zu sein, wol aber dürfte die Windrichtung in Betracht gezogen werden, wie aus Folgendem ersichtlich:

Windrichtung.	Anzahl der Mittel.	Summe der Kohlensäuremittel.	Mittel des Kohlensäuregehalts bei den betreffend. Winden.
N	2	5.18	2.59
NNE	4	11.81	2.95
NE	7	21.11	3.01
ENE	10	29.40	2.94
E	9	24.18	2.69
ESE	17	44.95	2.64
SE	14	35.97	2.57
SSE	8	22.72	2.84
S	5	13.66	2.73
SSW	6	15.05	2.51
SW	4	10.19	2.54
WSW	22	54.29	2.48
W	10	25.29	2.53
WNW	11	29.04	2.64
NW	5	14.09	2.82
NNW	3	7.02	2.34
Windstille	3	8.06	2.69

Anzahl.	N		NNE		NE		ENE		E		ESE		SE		SSE		
	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	
2	5.18	4	11.81	7	21.11	10	29.40	9	24.18	17	44.95	14	35.97	8	22.72		

II

1.5	3.510			2	5.905				5	14.700			8.5	22.475			
2	5.180			7	21.110				9	24.180			14	35.970			
2	5.905			5	14.715				8.5	22.475			4	11.860			
5.5	14.595			14	41.715				22.5	61.855			26.5	69.805			

M i t

2.56				2.97					2.72					2.63			
------	--	--	--	------	--	--	--	--	------	--	--	--	--	------	--	--	--

				2.75	7.2975								11.25	30.6775			
				14	41.7150								26.50	69.8050			
				11.25	30.6775								6	16.2725			

				28	79.6900								48.75	116.7550			
--	--	--	--	----	---------	--	--	--	--	--	--	--	-------	----------	--	--	--

M i t

				2.84										2.66			
--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--

Diese grosse Anzahl der Windrichtungen stört den Ueberblick und ich habe mir deshalb erlaubt Tabellen anzufertigen, in denen die 16 Windrichtungen zuerst auf 8 und dann auf die 4 Hauptwindrichtungen, nämlich den NE, SE, SW, NW zurückgeführt sind. Die Reductionen geschahen in der Art, dass die zu eliminirende Windrichtung zu gleichen Theilen auf die benachbarten vertheilt wurde. Wenn wir also als Bei-

A	S		SSW		SW		WSW		W		WNW		NW		NNW		
	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	CO ₂	A	
5	18.66	6	15.05	4	10.19	22	54.58	10	25.29	11	29.04	5	14.09	8	7.02		

4	11.860				3	7.525			11	27.265			5.5	14.520			
5	18.660				4	10.190			10	25.290			5	14.090			
8	7.525				11	27.265			5.5	14.520			1.5	8.510			
12	32.545				18	44.975			26.5	67.075			12.0	32.120			

t e i

2.71				2.49					2.53				2.67				
------	--	--	--	------	--	--	--	--	------	--	--	--	------	--	--	--	--

				6	16.2725								13.25	33.5375			
				18	44.9750								12.00	32.1200			
				13.25	33.5375								2.75	7.275			

				37.25	94.7850								28.00	72.9550			
--	--	--	--	-------	---------	--	--	--	--	--	--	--	-------	---------	--	--	--

t e i

				2.54									2.60				
--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--

spiel N, NNE und NE nehmen, so wurde angenommen, dass die eine Hälfte der bei NNE-Wind ausgeführten Untersuchungen bei NE, die andere bei NW-Wind vorgenommen waren. Wie aus der Tabelle I ersichtlich, gehören zu NNE — 4 Untersuchungen mit zusammen 11.81 Kohlensäure, somit erhalten N und NE zu je 2 Untersuchungen mit 5.905 Kohlensäure u. s. w.

Wie schon von Schulze für Rostock, Reiset für Paris und Thorpe für die Luft über dem irischen Canal behauptet wurde, scheint auch hier beim SW und W Winde eine geringere Kohlsäuremenge in der Luft enthalten zu sein, als es bei den anderen Windrichtungen oder der Windstille der Fall ist und scheint beim NE der Kohlsäuregehalt der Luft sein Maximum zu erreichen.

Allerdings muss ich bemerken, dass der grössere Theil der Stadt nord- und nordöstlich vom Domberge gelegen ist.

Es sei mir gestattet zu bemerken, dass die von mir ausgeführten Untersuchungen insofern an einer gewissen Einseitigkeit leiden, als sie sich nicht über ein ganzes Jahr erstrecken konnten. Es dürfte voraussichtlich aber, da Herr Prof. Dragendorff beabsichtigt den Gegenstand weiter zu verfolgen, im Anschluss an diese Arbeit möglich werden, zuverlässige Mittelzahlen für Dorpat für die einzelnen Jahreszeiten und das ganze Jahr zu erlangen. Letzteres ist um so mehr zu wünschen, als meine Durchschnittszahl, die am Besten zu der von Heine auf physikalischem Wege ermittelten passt, niedriger, wie die Mehrzahl der von anderen Autoren erlangten, ausfiel.

Thesen.

- 1) Bei der Diagnose der Kinderkrankheiten verdient die Körperhaltung eine grössere Berücksichtigung.
- 2) Bei Hemicranie ist Antipyrin in Dosen von 1.0 zu versuchen.
- 3) Die Vaccination mit Detritus verdient grössere Verbreitung.
- 4) Zur Desinfection von Sputis Tuberculöser ist Phenol dem Sublimat vorzuziehen.
- 5) Die häufigere Anwendung der Photographie bei physiologischen und histiologischen Untersuchungen wäre zu empfehlen.
- 6) Die Errichtung öffentlicher Desinfectionsanstalten wäre wünschenswerth.