

## Ueber die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser.

Von

C. Duncan und F. Hoppe-Seyler.

Durch die alltägliche Erfahrung in chemischen Laboratorien ist bekannt, dass zur Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen längeres Durchleiten der Gase oder oft wiederholtes Zusammenschütteln derselben mit der Flüssigkeit erforderlich ist. Man darf annehmen, dass eine unmessbar dünne Schicht der Flüssigkeit an der Oberfläche, an welcher sie mit einem Gase in Berührung sich befindet, mit dem Gase für die herrschende Temperatur und die Tension des Gases in sehr kurzer Zeit gesättigt sei. Während der kurzen hierfür erforderlichen Zeit werden Gasmoleküle auch in die tieferen Schichten der Flüssigkeit einzudringen begonnen haben, wie aber dies Vorrücken zu denken sei, darüber fehlen die Vorstellungen. Dass die Bewegungen der Gasmoleküle in den Flüssigkeiten mit bedeutenden Widerständen zu kämpfen haben, beweisen die Erscheinungen, welche man bei schneller Druckverminderung oder Temperaturerhöhung an Flüssigkeiten, die mit Gasen für die bis dahin herrschende Temperatur und Druck gesättigt waren, sehr oft zu beobachten Gelegenheit hat. Das Gas zerreisst den Zusammenhang der Flüssigkeit, offenbar weil es nicht schnell genug die Flüssigkeit durchwandern kann, und wird in der Form von Gasbläschen in der Flüssigkeit frei.

Messende Versuche auf diesem Gebiete sind uns mit Ausnahme einer Arbeit von Stefan<sup>1)</sup>, welche unter besonderen

<sup>1)</sup> Ber. d. Acad. d. Wiss., Wien (Abth. 2), Bd. 77, S. 371.

Verhältnissen die Diffusion der Kohlensäure in Wasser und in Alkohol behandelt, nicht bekannt. Dass es an solchen Versuchen fehlt, wird wohl zum nicht geringen Theil verursacht sein durch den Mangel an guten Methoden der Gewinnung der Flüssigkeitsportionen und der in ihnen absorbirten Gase ohne wesentliche Störung der Anordnung der Flüssigkeitsschichten einerseits und ohne Aenderung des Gasgehaltes in den entnommenen Flüssigkeitsportionen bei ihrer Entnahme und Uebertragung in die Apparate für ihre Untersuchung.

Die nächste Veranlassung zur Ausführung dieser Untersuchungen gaben uns Versuche über die Respiration der Fische, ebenso wie schon Provençal und A. Humboldt<sup>1)</sup> durch ihre berühmten Arbeiten über diesen Gegenstand einige Experimente über die Geschwindigkeit der Bewegung der Gastheilchen in Wasser auszuführen sich bewogen fanden.

Für unsere Versuche diente ein über 1 Meter langes, cylindrisches, 6,5 cm. weites Glasrohr A, dessen beide Enden conisch sich verengend in 5 mm. weite Glasansatzröhren übergingen, über welche Stücken von Kautschukschlauch von 6 bis 7 mm. Wandstärke gezogen und mit Eisendraht festgebunden waren. Das Rohr A ist im Gaszimmer im Keller des Physiologisch-chemischen Instituts durch drei sehr starke Halter senkrecht an der Wand befestigt, so dass die Axe des Rohrs 16,5 cm. von der Wand entfernt ist. Der Ort ist sehr genügend hell für alle Ablesungen, kann aber nie von den Sonnenstrahlen getroffen werden. Die Thermometer- und Barometerablesungen wurden fortlaufend im selben Zimmer ausgeführt, die Fenster nie geöffnet, die Thür verschlossen gehalten, andere Arbeiten in diesem Raume zur Zeit der Versuche nicht ausgeführt. Es befand sich keine Heizung in der Nähe.

---

<sup>2)</sup> Recherches sur la respiration des poissons. Mémoires de la Société d'Arcueil, T. II, p. 359, 1809. Sie sagen p. 396: « Nous avons cru devoir faire des expériences directes sur la propagation progressive de l'oxygène et de l'azote atmosphérique dans l'eau récemment privée d'air. Nous avons observé que ces éléments passent assez lentement d'une molécule de l'eau à une autre » etc. Messungen sind nicht angegeben.

An das Rohr A konnte mittelst des oben angesetzten Kautschukschlauchstückes ein langes Glasrohr angefügt werden zur Verbindung mit einer gut wirksamen Wasserluftpumpe. An das untere Kautschukrohrstück war ein Stück Glasrohr angesetzt und an dieses ein ungefähr 30 cm. langes Stück Kautschukschlauch von 6—7 mm. Wandstärke. Durch Schraubenklemmen konnten die Kautschukschlauchstücke geschlossen werden.

Bei dem Beginn eines Versuchs wird das Rohr A mittelst einer starken Luftpumpe evacuirt, doch darf die Druckerniedrigung nicht bis auf wenige Millimeter Quecksilber gebracht werden. Bei dem ersten Versuche haben wir dies ausgeführt, indem mittelst der Quecksilberluftpumpe sehr vollständig die Luft entfernt wurde. Als dann heisses ausgekochtes Wasser von unten her in das Rohr eingeleitet wurde, geschah die Einströmung unter so heftigen harten Schlägen, dass die Zertrümmerung des Rohrs bei der Fortsetzung dieser Füllung sicher vorauszusehen war. In allen übrigen Versuchen wurde nicht so weit evacuirt, die Füllung des Rohrs dann von unten her mit destillirtem Wasser ausgeführt, welches unmittelbar vorher  $1\frac{1}{2}$  bis über 2 Stunden im Sieden erhalten war. Durch ein heberförmig gekrümmtes Glasrohr wurde das Wasser vom Boden der grossen Kolben, in denen es im Sieden erhalten war, entnommen, strömte dann schräg abwärts durch einen langen Liebig'schen Kühler und trat, etwas gekühlt, doch immer noch heiss, unten in das Rohr A ein, füllte das Rohr bei dem Steigen in dem obersten Theil, durch Wirkung der Wasserluftpumpe unterstützt. Ungefähr  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser wurde oben abfliessen gelassen, dann durch die Schraubenklemmen die Kautschukschläuche oben und unten geschlossen und das Glasrohr, welches oben das Rohr A mit der Wasserluftpumpe verbindet, abgenommen. 20 bis 24 Stunden blieb dann das Rohr geschlossen zur vollständigen Abkühlung.

Dann wurde die Klemme oben am Rohr geöffnet, so dass die Luft frei eintreten konnte, und nun unten eine Portion Wasser in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr abgezogen zur Analyse der in demselben absorbirt enthaltenen Gase. Die für diesen Zweck benutzten Glasröhren sind cylindrisch

beiderseits an den Enden in 5 mm. weite Röhren ausgezogen von 409,208 bis 453,092 ccm. Inhalt, an den Enden mit starkwandigen Kautschukschlauchstücken versehen, welche mit Eisendraht festgebunden sind. Eine solche Röhre wird durch starken Retortenhalter senkrecht an einem Stativ von Eisen befestigt, unten durch ein Stück Glasrohr und längeren Kautschukschlauch mit einem cylindrischen, unten zu 5 mm. weiten Glasrohr ausgezogenen Quecksilberbehälter verbunden. Der Quecksilberbehälter wird zur Füllung des Rohrs hoch gestellt, so dass das Quecksilber das Rohr bis in den oberen Kautschukschlauchansatz füllt, durch Klemmen oben und unten das Rohr geschlossen und der Quecksilberbehälter tiefer gestellt.

Es wird nun an das 30 cm. lange Kautschukrohr unten am Rohr A ein Glashahn angefügt, durch Oeffnen des Hahns etwas Wasser ausfliessen gelassen zur Austreibung der Luft, das offene Ende des Glashahnrohrstücks unter Vermeidung einer Luftblase in das obere Kautschukrohrstück des mit Quecksilber gefüllten Glasrohrs eingefügt, mit Draht festgebunden, die Klemme auf diesem Kautschukrohrstück, ebenso der Glashahn, zuletzt vorsichtig die untere Klemme am mit Quecksilber gefüllten Rohr geöffnet. Das Quecksilber sinkt langsam und das Rohr füllt sich dafür mit dem zu untersuchenden Wasser. Erscheint das Wasser in dem Stück Glasrohr zwischen dem damit gefüllten Glasrohr und dem Quecksilberbehälter, so werden die Klemmen mit Ausnahme der am oberen Ende vom Rohr A sämtlich geschlossen, auch eine Schraubeklemme auf dem langen Kautschukschlauch des Quecksilberbehälters geschlossen, ebenso der Glashahn, dann sowohl dieser als das Glasröhrchen unten am Kautschukrohrstück des mit Wasser gefüllten Rohrs abgenommen und das abgenommene Wasser durch Auskochen unter Anwendung einer kleinen Quecksilberpumpe <sup>1)</sup> von Gasen befreit, die Gase analysirt nach Bunsen's Methoden.

Das mit Wasser bis ungefähr 97 cm. über dem untern engen Abflussrohr gefüllte Rohr A, in welchem das Wasser

<sup>1)</sup> Der hierfür benutzte Apparat ist von dem Einen von uns beschrieben und abgebildet in der Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1892, Heft 4, S. 367.

an seiner 33,17 □ cm. betragenden Oberfläche frei der atm. Luft dargeboten war, wurde nun in den einzelnen Versuchen verschiedene Anzahl von Tagen ruhig stehen gelassen. Am Ende des Versuchs wurden 2 bis 4 Kochröhren in der beschriebenen Weise über Quecksilber mit Wasser aus Rohr A gefüllt und alsbald ausgekocht, die Gase gemessen und analysirt. Die  $\text{CO}_2$  wurde durch Natronlauge absorhirt, der Sauerstoff durch Explosion mit Wasserstoff im hohen Eudiometer bestimmt.

Alle in den folgenden Versuchsergebnissen angeführten Gasvolumina sind für  $0^\circ$  und 760 mm. Barometerdruck berechnet.

### Versuch I.

Am 28. Januar 1892 Nachmittags  $5\frac{1}{2}$  Uhr nach sehr vollständigem Evacuiren wurde Rohr A mit  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang im Sieden erhaltenem Wasser sehr heiss noch von unten her gefüllt, dabei aber wegen der heftigen Schläge bald oben geöffnet, dann sofort oben offen stehen gelassen.

	Barometer:	Temperatur:
	Millim.	
Am 29. Januar 12 Uhr . . . . .	755,1	$7,7^\circ$
» 30. » Morgens 9 Uhr . . . . .	758,5	$8,5^\circ$
» 30. » Nachm. $4\frac{1}{2}$ Uhr . . . . .	757,0	$8,8^\circ$
» 31. » Morgens $9\frac{3}{4}$ Uhr . . . . .	755,5	$9,1^\circ$

Am 31. Januar Morgens  $9\frac{3}{4}$  Uhr wurden die Kochröhren No. 11 und No. 12 über Quecksilber mit Wasser, unten aus Rohr A abgelassen, gefüllt und am selben Tage ausgekocht.

Es wurde gefunden:

	In Kochrohr No. 11:	Berechnet für 1 Liter Wasser:		In Kochrohr No. 12:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
$\text{CO}_2 =$	— cbem.	— cbem.		0,0639 cbem.	0,143 cbem.
$\text{O}_2 =$	0,6167 »	1,507 »		0,6781 »	1,524 »
$\text{N}_2 =$	1,6141 »	3,944 »		1,7119 »	3,848 »

### Versuch II.

Am 2. Februar 1892 Morgens 11 Uhr wurde das evacuirte Rohr A mit 2 Stunden lang im Sieden erhaltenem Wasser gefüllt,  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser oben ablaufen gelassen und nach Verschluss oben und unten bis zum 3. Februar Morgens  $9\frac{1}{2}$  Uhr

zur Abkühlung stehen gelassen, dann oben geöffnet, sogleich Rohr 11 über Quecksilber mit Wasser aus Rohr A unten abgefüllt und ausgekocht.

Es wurde gefunden:

	In Kochrohr No. 11:	Für 1 Liter Wasser berechnet:
O <sub>2</sub>	= 0,1934 cbcm.	0,4720 cbcm.
N <sub>2</sub>	= 0,3132 »	0,7653 »
O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	= 0,5066 cbcm.	1,2373 cbcm.

Das Rohr A wurde nun oben offen, unten geschlossen gelassen bis zum 7. Februar Morgens 9 Uhr.

	Barometer:	Temperatur:
Am 3. Februar Morg. 9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Uhr . . .	734,8	9,5 <sup>0</sup>
» 4. » » 11 Uhr . . .	744,3	9,4 <sup>0</sup>
» 4. » Abends . . .	746,0	9,5 <sup>0</sup>
» 5. » Morg. 9 Uhr . . .	743,0	9,3 <sup>0</sup>
» 5. » Nachm. . . . .	743,0	9,3 <sup>6</sup>
» 6. » Morg. 9 Uhr . . .	749,0	9,5 <sup>0</sup>
» 6. » Abends . . . . .	749,0	9,5 <sup>0</sup>
» 7. » Morg. 9 Uhr . . .	750,8	9,5 <sup>0</sup>

Am 7. Februar Morgens 9 Uhr wurden die Kochröhren erst No. 9, dann No. 10 über Quecksilber mit Wasser unten aus Rohr A abgefüllt und ausgekocht.

Es wurden Gase gefunden:

	In Rohr No. 9:	Berechnet für 1 Liter Wasser:	In Rohr No. 10:	Für 1 Liter Wasser berechnet:
CO <sub>2</sub>	= 0,0804 cbcm.	0,177 cbcm.	0,0742 cbcm.	0,170 cbcm.
O <sub>2</sub>	= 0,7480 »	1,650 »	0,7490 »	1,716 »
N <sub>2</sub>	= 1,8485 »	4,797 »	1,6096 »	3,688 »

### Versuch III.

Am 8. Februar 1892 wurde das Rohr A Mittags 12 Uhr evacuirt, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, über <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Liter oben abfließen gelassen, oben und unten geschlossen bis zum 9. Februar Morgens 9 Uhr 20 Min. stehen gelassen, oben dann geöffnet, das Kochrohr No. 9 über Quecksilber vom Rohr A abgefüllt und sofort ausgekocht.

	In Rohr No. 9 gefunden:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub>	= 0,0724 cbcm.	0,160 cbcm.
O <sub>2</sub>	= 0,1125 »	0,248 »
N <sub>2</sub>	= 0,4716 »	1,041 »

Das Rohr A wurde nun unten geschlossen, oben offen stehen gelassen bis zum 16. Februar Morgens 9 Uhr, dann die beiden Kochröhren No. 9 und No. 10 über Quecksilber mit Wasser unten aus Rohr A abgefüllt und ausgekocht.

		Barometer:	Temperatur:
9. Februar	Morg. 9 Uhr 20 Min..	752,9	9,6°
9. »	Abends . . . . .	757,0	10,0°
10. »	Morg. 9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> Uhr . .	763,0	9,6°
10. »	Abends 6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . .	761,0	9,6°
11. »	Morg. 10 » . .	763,0	9,8°
11. »	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . .	761,0	9,9°
12. »	Morg. 10 » . .	762,0	9,8°
12. »	Abends 5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . .	761,0	10,0°
13. »	Morg. 9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> » . .	758,0	9,9°
14. »	» 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . .	755,0	9,6°
15. »	» 9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . .	743,0	8,9°
15. »	Abends 5 » . .	740,0	8,9°
16. »	Morg. 9 » . .	737,0	8,2°

Es wurden gefunden:

In Rohr No. 9:	Berechnet für 1 Liter Wasser:	In Rohr No. 10:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub> = 0,0706 cbcm.	0,1550 cbcm.	0,0619 cbcm.	0,141 cbcm.
O <sub>2</sub> = 1,2302 »	2,7150 »	1,1795 »	2,702 »
N <sub>2</sub> = 2,7503 »	6,0700 »	2,5835 »	5,920 »

#### Versuch IV.

Am 17. Februar 1892 Morgens 11 Uhr wurde Rohr A evacuirt und mit ausgekochtem destillirten Wasser gefüllt. Am 18. Februar Morgens 9<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr wurde das Rohr A oben geöffnet und unten das Kochrohr No. 10 über Quecksilber mit Wasser, aus Rohr A unten abgelassen, gefüllt und ausgekocht. Rohr A dann unten geschlossen, oben offen stehen gelassen bis zum 23. Februar Vormittags 9<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr, dann die Kochröhren No. 9, 10, 11, 12 in dieser Reihenfolge mit Wasser aus Rohr A unten abgefüllt und ausgekocht. Am Anfange des Versuchs wurde im Wasser in Kochrohr No. 10 gefunden:

	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub> = 0,0155 cbcm.	0,0356 cbcm.
O <sub>2</sub> = 0,0413 »	0,0947 »
N <sub>2</sub> = 0,2414 »	0,5533 »

			Barometer :	Temperatur :
18. Februar	Morg.	9 Uhr	737,0	6,8°
19.	»	9 »	737,0	7,3°
19.	»	Nachm. 5 »	737,2	7,4°
20.	»	Morg. 9 »	740,4	7,6°
20.	»	Nachm. 3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> Uhr	743,0	8,0°
21.	»	Morg. 10 »	745,0	7,7°
21.	»	Nachm. 4 »	743,2	7,8°
22.	»	Morg. 9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »	742,9	7,5°
22.	»	Nachm. 3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »	745,0	7,5°
23.	»	Morg. 9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »	745,8	7,6°

Es wurden im Wasser absorbirt gefunden:

In Rohr No. 9:	Berechnet für 1 Liter Wasser:	In Rohr No. 10:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub> = 0,0243 cbcm.	0,0535 cbcm.	0,0460 cbcm.	0,1054 cbcm.
O <sub>2</sub> = 0,9083 »	2,0016 »	0,9171 »	2,1015 »
N <sub>2</sub> = 1,9875 »	4,3800 »	1,7883 »	4,0980 »
In Rohr No. 11:	Berechnet für 1 Liter Wasser:	In Rohr No. 12:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub> = 0,0186 cbcm.	0,0454 cbcm.	— cbcm.	— cbcm.
O <sub>2</sub> = 0,8851 »	2,1597 »	1,0092 »	2,2653 »
N <sub>2</sub> = 1,9593 »	4,7810 »	2,1149 »	4,7473 »

### Versuch V.

Am 11. März 1892 Nachmittags wurde das Rohr A evacuirt, mit Wasser, welches 2 Stunden im Sieden erhalten war, gefüllt und geschlossen bis zum 12. März Morgens 10 Uhr 35 Min. zum Abkühlen stehen gelassen. Dann wurde oben durch Oeffnen der Klemme der Zutritt der atm. Luft hergestellt, unten über Quecksilber sogleich das Kochrohr No. 10 mit Wasser aus Rohr A abgefüllt und ausgekocht.

In Rohr No. 10 gefunden:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub> = 0,0974 cbcm.	0,2233 cbcm.
O <sub>2</sub> = 0,0464 »	0,1064 »
N <sub>2</sub> = 0,1782 »	0,4083 »

Das unten geschlossene, oben offene Rohr A blieb dann 2 Wochen lang ruhig stehen. Am 26. März 10 Uhr 30 Min. wurden 4 Portionen Wasser unten aus Rohr A über Quecksilber in die Kochröhren No. 9, 10, 11, 12 in dieser Reihenfolge abgelassen und nach einander ausgekocht.

Die Aenderungen des Luftdrucks und der Temperatur im Versuchsraume in dieser Zeit waren folgende:

			Barometer:	Temperatur:
12.	März	Morg. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Uhr . . .	739,0	7,6°
12.	»	Nachm. 3 » . . .	739,0	8,1°
13.	März	Vorm. 11 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	738,0	8,0°
14.	»	Vorm. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	736,0	7,8°
14.	»	Nachm. 4 » . . .	736,0	8,0°
15.	»	Vorm. 10 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> » . . .	747,1	8,1°
15.	»	Nachm. 5 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> » . . .	750,0	8,2°
16.	»	Vorm. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	746,0	8,2°
16.	»	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	752,0	8,4°
17.	»	Vorm. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	760,0	8,7°
17.	»	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	761,0	8,9°
18.	»	Vorm. 10 » . . .	761,2	9,0°
18.	»	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	759,0	9,3°
19.	»	Vorm. 11 » . . .	758,0	9,6°
19.	»	Nachm. 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	756,0	9,8°
20.	»	Vorm. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	756,1	9,8°
21.	»	Vorm. 9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	761,0	10,0°
21.	»	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	760,0	10,3°
22.	»	Vorm. 9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> » . . .	759,3	10,3°
22.	»	Nachm. 5 » . . .	759,0	10,5°
23.	»	Vorm. 9 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	758,0	10,7°
23.	»	Nachm. 5 » . . .	757,0	10,8°
24.	»	Vorm. 9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	757,3	10,7°
24.	»	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	755,0	10,9°
25.	»	Vorm. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	754,8	10,8°
25.	»	Nachm. 5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> » . . .	750,4	10,9°
26.	»	Vorm. 10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> » . . .	749,0	11,2°

Die Analysen der Gase aus dem Wasser in den einzelnen Kochröhren ergaben:

Rohr No. 9:	Berechnet für 1 Liter Wasser:		Rohr No. 10:	Berechnet für 1 Liter Wasser:	
cbcm.	cbcm.		cbcm.	cbcm.	
CO <sub>2</sub> = 0,1906	0,4206		0,3152	0,722	
O <sub>2</sub> = {	11,8722		1,5545 {	5,1865	11,884
N <sub>2</sub> = {					
Gas = 5,5698			3,6320	8,322	
			5,5017		

  

Rohr No. 11:	Berechnet für 1 Liter Wasser:		Rohr No. 12:	Berechnet für 1 Liter Wasser:	
cbcm.	cbcm.	cbcm.	cbcm.	cbcm.	cbcm.
CO <sub>2</sub> = 0,2225	0,5437		0,2350	0,5282	
O <sub>2</sub> = 1,4581	11,9440		1,6989	3,8190	13,3084
N <sub>2</sub> = 3,4295					
Gas = 5,1101			4,2214	9,4894	
			6,1553		

<sup>1)</sup> Die O<sub>2</sub>-Bestimmung misslang durch Bersten des Eudiometers bei der Explosion.

## Versuch VI.

Am 28. März 1892 wurde Rohr A ausgepumpt und mit ausgekochtem Wasser gefüllt, am 29. März 11 Uhr oben geöffnet, unten über Quecksilber das Kochrohr No. 9 mit Wasser von Rohr A unten abgefüllt und ausgekocht. Rohr A oben offen, unten geschlossen 2 Wochen stehen gelassen.

Im Kochrohr No. 9 wurde durch Auskochen etc. erhalten:

	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub> = 0,00549 cbem.	0,01211 cbem.
O <sub>2</sub> = 0,03948 »	0,08715 »
N <sub>2</sub> = 0,19987 »	0,44112 »
<hr/>	<hr/>
0,24484 cbem.	0,54038 cbem.

Während der 14 Tage, welche in Rohr A Wasser und Luft in Berührung standen, wurden folgende Barometer- und Thermometerstände beobachtet:

	Barometer:	Temperatur:
Den 29. März 11 Uhr . . . . .	751,7	11,5°
» 29. » 5 » 30' . . . . .	753,0	11,2°
» 30. » 9 » 20' . . . . .	754,0	10,3°
» 30. » 4 » 30' . . . . .	755,0	10,3°
» 31. » 9 » 50' . . . . .	761,0	10,1°
» 31. » 4 » 30' . . . . .	761,0	10,5°
» 1. April 10 » 10' . . . . .	761,0	10,4°
» 1. » 5 » 10' . . . . .	758,0	10,6°
» 2. » 10 » 5' . . . . .	758,0	10,8°
» 2. » 4 » 15' . . . . .	755,0	11,3°
» 3. » 10 » 30' . . . . .	756,0	11,6°
» 4. » 10 » 15' . . . . .	755,6	12,1°
» 4. » 4 » 55' . . . . .	752,8	12,4°
» 5. » 10 » . . . . .	752,3	12,6°
» 5. » 3 » 45' . . . . .	750,0	12,8°
» 6. » 9 » 35' . . . . .	748,5	13,0°
» 6. » 4 » 15' . . . . .	745,7	13,2°
» 7. » 10 » 35' . . . . .	746,0	13,5°
» 7. » 4 » 20' . . . . .	743,2	14,1°
» 8. » 9 » 50' . . . . .	746,0	14,1°
» 9. » 10 » 10' . . . . .	750,0	14,4°
» 9. » 4 » 50' . . . . .	748,9	14,6°
» 10. » 10 » . . . . .	751,0	14,4°
» 11. » 10 » . . . . .	749,0	14,4°
» 11. » 4 » . . . . .	746,5	14,5°
» 12. » 11 » . . . . .	745,0	14,6°

Am 12. April Vormittags 11 Uhr wurden die Kochröhren No. 9, 10, 11, 12 in dieser Reihenfolge über Quecksilber aus dem Rohr A unten abgefüllt und alsbald ausgekocht. Es wurden bei der Analyse der erhaltenen Gase folgende Quantitäten erhalten:

	In Rohr No. 9:	Berechnet für 1 Liter Wasser:		In Rohr No. 10:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub>	= 0,06695 cbem.	0,1477 cbem.		0,02141 cbem.	0,0490 cbem.
O <sub>2</sub>	= 1,72968 »	3,8175 »		1,69839 »	3,8918 »
N <sub>2</sub>	= 3,97791 »	8,7794 »		3,90181 »	8,9410 »
Gas	= 5,77454 cbem.	12,7446 cbem.		5,62161 cbem.	12,8818 cbem.
	In Rohr No. 11:	Berechnet für 1 Liter Wasser:		In Rohr No. 12:	Berechnet für 1 Liter Wasser:
CO <sub>2</sub>	= 0,02970 cbem.	0,0725 cbem.		0,02913 cbem.	0,0655 cbem.
O <sub>2</sub>	= 1,54600 »	3,7782 »		1,75546 »	3,9462 »
N <sub>2</sub>	= 3,69622 »	9,0326 »		4,10197 »	9,2210 »
	5,27192 cbem.	12,8833 cbem.		5,88656 cbem.	13,2327 cbem.

Der erste Versuch blieb in mehreren Beziehungen sehr unvollkommen. Das Rohr A war mit sehr heissem ausgekochten Wasser gefüllt, blieb aber gleich von der Füllung an oben offen. Der Versuch wurde  $2\frac{2}{3}$  Tage oder  $64\frac{1}{4}$  Stunden nach der Füllung durch Entnahme der Wasserportionen abgeschlossen. Der Gehalt an Gasen in dem Wasser in Rohr A am Anfang des Versuchs war nicht untersucht. Wird dieser letztere Gehalt (was ohne wesentliche Fehler geschehen kann) vernachlässigt, so war in diesem Versuche in 2,67 Tagen in die unten aus Rohr A abgelassenen Wasserportionen übergegangen aus der Luft durch die Wasseroberfläche 70 cm. tief:

$$\text{O}_2 = 1,2948 \text{ cbem.}$$

$$\text{N}_2 = 3,3260 \text{ »}$$

$$\text{O}_2 + \text{N}_2 = 4,6208 \text{ cbem.}$$

Berechnet für 1 Tag ergibt dies eine Wanderung 70 cm. tief von 0,485 cbem. O<sub>2</sub>, 1,246 cbem. N<sub>2</sub>, zusammen 1,731 cbem. O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>.

In den übrigen Versuchen ist am Anfange der Gehalt des erkalteten Wassers an den einzelnen Gasen bestimmt. Die erhaltenen Werthe sind sehr kleine, bei denen grosse Genauigkeit nicht wohl erwartet werden kann; ihre Ueber-

führung in hohe Eudiometer war nicht ohne Schwierigkeiten ausführbar, dennoch zeigt die Uebereinstimmung der Mehrzahl derselben, dass die Abweichung in dem relativen O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Gehalte gegenüber dem gewöhnlichen Absorptionsverhältniss dieser Gase im Wasser wohl nicht auf Zufall beruht.

Es wurden gefunden, berechnet für 1 Liter Wasser, in den Versuchen:

Tabelle I.

Versuch:	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel von III bis VI.
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,1598	0,0356	0,2233	0,0121	—
O <sub>2</sub> . . . . .	0,4720	0,2480	0,0947	0,1064	0,0872	0,1341
N <sub>2</sub> . . . . .	0,7653	1,0410	0,5533	0,4083	0,4411	0,6109
O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> . . .	1,2373	1,2890	0,6480	0,5147	0,5283	0,7450

Es ist in den Gasen, welche am Anfang der Versuche im Wasser gefunden sind, der Stickstoffgehalt relativ zu dem Sauerstoffgehalt übereinstimmend sehr hoch. Beim Eintreten des heissen Wassers in das Rohr A am Anfang der Versuche schlägt sich Wasser in Tropfen an der inneren Oberfläche der Wandung nieder; während des Einströmens erhöht sich die Spannung der Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle, welche bei dem unvollständigen Evacuiren des Rohrs A in demselben zurückgeblieben sind. Ob nun diese Verhältnisse im Anfang der Versuche eine reichlichere Aufnahme von Stickstoff bedingen, können wir dahingestellt sein lassen, weil es für die Zwecke der Versuche nur darauf ankam, festzustellen, wie viel von jedem der Gase bereits im Anfang vor Zutritt der atm. Luft zur Oberfläche des erkalteten Wassers vorhanden gewesen sind. Es ist jedoch die Beobachtung von Pettersson und Sonden<sup>1)</sup> und Anderen, dass mit Erhebung der Temperatur der Werth  $\frac{100 \cdot O_2}{O_2 + N_2}$  für die im Wasser absorbirten Gasvolumina abnimmt, in guter Uebereinstimmung mit der Erklärung der obigen Verhältnisse.

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. 22, S. 1443.

Werden nun die in den obigen Versuchen im Anfang gefundenen Gehalte an den einzelnen Gasen von den am Ende der Versuche vorgefundenen Werthen in Abzug gebracht, so ergeben sich die Quantitäten der in der Versuchszeit eingeströmten und bis zu der bestimmten Tiefe eingewanderten Bestandtheile der atm. Luft. Die folgende Tabelle II gibt diese Werthe berechnet für 1 Liter Wasser und bezogen auf die in den einzelnen Kochröhren vorgefundenen Gasmengen in Cubikcentimetern.

Tabelle II.

Versuch No.	Rohr No.	CO <sub>2</sub> .	O <sub>2</sub> .	N <sub>2</sub> .	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> .	Dauer des Versuchs.
II.	9	0,177	1,178	4,0317	5,2097	4 Tage
	10	0,170	1,244	2,9227	4,1667	
III.	9	—	2,467	5,029	7,496	7 Tage
	10	—	2,454	4,879	7,333	
IV.	9	0,0179	1,9069	3,8267	5,7336	5 Tage
	10	0,0698	2,0068	3,5447	5,5515	
	11	0,0098	2,0650	4,2277	6,2927	
	12	—	2,1706	4,1940	6,3646	
V.	9	0,1974	?	?	11,3575	14 Tage
	10	0,4987	3,4556	7,9137	11,3693	
	11	0,3204	3,4568	7,9725	11,4293	
	12	0,3049	3,7126	9,0811	12,7937	
VI.	9	0,1356	3,7303	8,3383	12,0686	14 Tage
	10	0,0369	3,8046	8,4999	12,3045	
	11	0,0604	3,6910	8,5915	12,2825	
	12	0,0534	3,8590	8,7799	12,6389	

An einem weissen Papierstreifen, der an das Rohr A der Länge nach angeklebt ist, sind bei den einzelnen Versuchen die Stände des Wasserniveaus am Anfang, dann nach Ablassen des Wassers zur Füllung des Rohrs No. 9, ferner nach Füllung von No. 10 und endlich der sämtlichen 4 Kochröhren angezeichnet und dann die Höhen ausgemessen dieser Niveaustände über der Stelle des oberen Eingangs aus dem Rohr A in das unten angeschmolzene Ansatzröhrchen von 5 mm. innerem Durchmesser. Der anfängliche Niveaustand variirte bei den Versuchen von 97,7 bis 97,0 cm. über dieser Stelle. Nach Ablassung



Aus der Tabelle IV ergibt sich, dass die Quantitäten der einzelnen Gasarten, welche täglich abwärts wandern, im Verlaufe der Versuche stets abnehmen. Es verlangsamt sich die Geschwindigkeit recht erheblich. Wenn man auch nicht wohl zweifeln kann, dass diese Abnahme der Geschwindigkeit in Beziehung steht zu dem Grade der Sättigung, die in den Wasserschichten für die einzelnen Gase bereits erreicht ist, wird hiermit doch der Vorgang, welcher dabei stattfindet, an sich nicht erklärt. Es kann durch Verdunstung an der Oberfläche eine Abkühlung entstehen, die oberste Schicht, welche am schnellsten die Gase aufnimmt, wird durch diese Gasaufnahme ihr spec. Gewicht erhöhen, noch mehr durch die Abkühlung; die spec. Gewichtszunahme wird bewirken, dass diese Schicht sich nach abwärts senkt. Wenn von einer Seite her eine, wenn auch schwache, doch andauernde, Erwärmung oder Abkühlung erfolgt (z. B. durch die 13 cm. entfernte Wand), wird auf- und absteigende Bewegung der Flüssigkeit eintreten. Je mehr die unteren Flüssigkeitsschichten mit den Gasen bereits gesättigt sind, desto weniger kann eine weitere Sättigung an der Oberfläche wirksam sein für die Abwärtsbewegung. Ebenso wird mit erhöhter Sättigung der Flüssigkeit der Spannungsunterschied der Gase an der Oberfläche gegen das Innere der Flüssigkeit abnehmen; auch wenn dieser Unterschied theilweise oder allein die Ursache der Bewegung der Gastheilchen sein sollte, würde eine allmälige Abnahme der Geschwindigkeit der Gaseinwanderung eintreten müssen.

Die Vergleichung des Gehaltes an Sauerstoff und ebenso an Stickstoff in den nach einander aus dem Rohr A entnommenen Wasserportionen, wie sie die Tabelle II übersichtlich gewährt, zeigt eine Uebereinstimmung bis auf geringe Schwankungen. Ohne Zweifel sind also während der Dauer der Versuche die Schichten der Flüssigkeit von 45,5 cm. unter der Oberfläche bis zum unteren Ende der Röhre A, indem sie täglich neue Gastheilchen fortdauernd von oben her erhalten haben, in gleichmässiger Weise mit denselben versehen. Diese Erscheinung spricht sehr entschieden gegen die Vermuthung.

dass die Gastheilchen entsprechend ihrem Partiardruck in der atm. Luft über der Oberfläche des Wassers in der ruhenden Wassermasse sich abwärts bewegten, sie stützt vielmehr die Ansicht, dass die in der Nähe der Oberfläche mit Gastheilchen beladenen Wasserschichten sich abwärts bewegen und sich mit den unteren Schichten mischen. Der Vorgang wird sonach der allmählig gleichmässig erfolgenden Vertheilung von löslichen Stoffen in Wasser, deren Lösungen höhere spec. Gewichte als das Wasser haben, entsprechen, wenn diese Stoffe langsam an der Oberfläche des Wassers in dasselbe eintreten. Bezüglich der Kohlensäure ist dieses Verhalten von Stefan bereits angegeben, doch gestatten die eigenthümlichen Verhältnisse dieses Gases nicht, dies ohne Weiteres als beweisend auch für andere Gase anzusehen.

Die bei den beschriebenen Versuchen in den einzelnen untersuchten Wasserportionen gefundenen  $\text{CO}_2$ -Quantitäten sind stets sehr gering, auch recht schwankend. Wie es schon Pettersson ausgesprochen hat, sind auf dem Wege des Auskochens kleine Mengen dieses Gases aus wässerigen Lösungen nicht quantitativ zu gewinnen. Wir haben uns auch überzeugt, dass die Zuhilfenahme der Quecksilberpumpe, welche die Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff schnell und sicher ausführen lässt, die Ausbeute an  $\text{CO}_2$  wohl sehr erleichtert und vergrössert, aber nicht zur vollständigen Entwicklung des letzten Antheils führt. Wir haben der  $\text{CO}_2$  keine weitere Beachtung geschenkt; hätten wir sie nöthig gehabt, so würden die durch die Quecksilberpumpe in die Absorptionsröhren übergetriebenen Wasserquantitäten mit ihrem verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Gehalte in Rechnung gezogen werden müssen; bezüglich des  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  durften wir dieselben als zu geringfügig vernachlässigen.

Die Ursache der grösseren Geschwindigkeit der Gasaufnahme in Versuch VI gegenüber dem gleich lange fortgesetzten Versuch V kann wohl allein die höhere Temperatur, besonders gegen das Ende des Versuchs, gewesen sein.

Nach den Bestimmungen von Pettersson und Sonden<sup>1)</sup> nimmt 1 Liter Wasser bei 760 mm. Druck und  $14,1^\circ$  bei seiner

<sup>1)</sup> A. a. O.

Sättigung mit atm. Luft 7,05 cbcm.  $O_2$  und 14,16 cbcm.  $N_2$  (gemessen bei  $0^\circ$  und 760 mm. Dr.) auf. Hiernach würde bei 745 mm. Druck eine Sättigung des Wassers mit diesen Gasen aus der Luft bei gleicher Temperatur durch 6,91 cbcm.  $O_2$  und 13,88 cbcm.  $N_2$  erfolgen. Der höchste Gehalt an  $O_2$  und  $N_2$  für ein Liter Wasser, welcher nach zweiwöchentlicher Exposition an freier Luft in einer Tiefe zwischen 45 und 58 cm. unter der Oberfläche in Versuch V im Rohr No. 12 gefunden ist, beträgt nur 3,819 cbcm.  $O_2$  und 9,489 cbcm.  $N_2$ , in Versuch VI im Rohr No. 12 3,946 cbcm.  $O_2$  und 9,221 cbcm.  $N_2$  (berechnet für  $0^\circ$  und 760 mm. Dr.) für 1 Liter Wasser. Die Temperaturen am Ende von diesen Versuchen betragen  $11^\circ$  und  $14,6^\circ$ , die Barometerstände 749 und 745 mm. Es fehlten also für die Sättigung noch 3,09 cbcm.  $O_2$  und 4,39 cbcm.  $N_2$  in Versuch V und 2,96 cbcm.  $O_2$  und 4,66 cbcm.  $N_2$  in Versuch VI.

Nach diesen Resultaten ist es nicht zweifelhaft, dass in grossen Wassertiefen im Meere und in Landseen entweder das Thierleben einen geringen Stoffumsatz bewirkt, also überhaupt unbedeutend ist, oder der Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und grossen Wassertiefen durch andere Vorgänge unterhalten wird als durch die Diffusion der Gase im Wasser.

Strassburg, den 25. Juni 1892.