

Ort	Zeit	Temperatur	Barometer	Luftfeuchtigkeit	Wind	Wetter
Paris	1800	10	29,5	0,75	N	kl. bew.
Paris	1801	12	29,8	0,78	N	kl. bew.
Paris	1802	15	30,0	0,80	N	kl. bew.
Paris	1803	18	30,2	0,82	N	kl. bew.
Paris	1804	20	30,5	0,85	N	kl. bew.
Paris	1805	22	30,8	0,88	N	kl. bew.
Paris	1806	25	31,0	0,90	N	kl. bew.
Paris	1807	28	31,2	0,92	N	kl. bew.
Paris	1808	30	31,5	0,95	N	kl. bew.
Paris	1809	32	31,8	0,98	N	kl. bew.
Paris	1810	35	32,0	1,00	N	kl. bew.

Untersuchungen

über die eudiometrischen Mittel
und über das Verhältniß der wesentlichen
Bestandtheile der Atmosphäre,

von Alexander v. Humboldt und J. L. Gay-Lussac.

(Gelesen in der ersten Classe des Instituts am 21 Januar 1805, abgedruckt
im Journal de Physique T. LX. An. XIII (1805) p. 129-167.)

Wenn gleich die Physiker und Chemiker gegenwärtig über die Natur der wesentlichen Bestandtheile der atmosphärischen Luft einig sind, so sind sie es doch keinesweges hinsichtlich der absoluten Menge derselben. Seit Scheele und Lavoisier, welche 0,27 Sauerstoff in der Luft fanden, haben die zahlreichen Untersuchungen von Cavendish, Marti, Berthollet, Fourcroy und Davy dieses Verhältniß bedeutend abgeändert, und es auf 0,20 und 0,23 festgesetzt. Es ist indessen nicht zu läugnen, daß diese Grenzen noch sehr fern von einander und weit über den Grad von Genauigkeit hinaus sind, welchen unsere gegenwärtigen Kenntnisse gestatten; wären sie jedoch richtig, so müßte man daraus schließen, daß die Atmosphäre beträchtliche Schwankungen in ihrer Zusammensetzung erlitte. Obgleich es für die meisten chemischen Erscheinungen nicht erforderlich ist die absolute Menge jener Bestandtheile genau zu kennen, so bleibt dessenungeachtet diese Kenntnis sowohl

interessant an sich als wichtig für die Geschichte unseres Erdballs. Da alle geologischen Thatfachen darauf hinweisen, daß die Erde nicht mehr das ist, was sie ehemals war: daß die Gewässer die höchsten Berge bedeckten, und daß der Norden Thiere ernährte, welche nur den Tropen angehören; so beweisen gerade diese Veränderungen, wie wichtig es für die kommenden Jahrhunderte ist den heutigen physischen Zustand des Erdballs genau zu bestimmen. Sollten auch die großen Catastrophen, welche die Erde betroffen haben, sich nicht wiederholen; so wäre es doch möglich, daß sie langsame Veränderungen erfährt, die der Mensch nicht wahrzunehmen vermöchte, wenn er nicht in den Jahrbüchern der Wissenschaft die unwiderleglichen Beweise dafür fände. Es ist demnach von der höchsten Wichtigkeit, die großen Erscheinungen der Natur, die wohl veränderlich sein könnten, auf eine zuverlässige Art zu ermitteln: wie die Intensität der magnetischen Kräfte, den Barometerstand am Meeresspiegel, den Stand des Meeres selbst, die Mittel-Temperatur eines jeden Klima's und das Verhältniß der Bestandtheile der Atmosphäre. Wir haben unsere Aufmerksamkeit auf den letzten Gegenstand gerichtet; und obgleich wir ihn noch keinesweges auf eine uns völlig befriedigende Weise erforscht haben, so erlauben wir uns dennoch den Anfang der Arbeit bekannt zu machen, welche wir über diese Frage unternahmen, so wie die Untersuchungen, zu denen sie uns führte.

Die eudiometrischen Mittel, welche zur Bestimmung des Verhältnisses der wesentlichen Bestandtheile der Luft dienen, sind nicht einer gleichen Genauigkeit fähig; und ausgezeichnete Chemiker geben einem Mittel den Vorzug, welches von andern verworfen wird. Es war für uns mithin unerläßlich

die bekannnten eudiometrischen Methoden zu prüfen und ihren Werth festzustellen; denn wir sind überzeugt, daß die Wichtigkeit einer Untersuchung weniger aus der sorgfältigen Beobachtung der Theilstriche eines Instruments als aus der Genauigkeit der Methode selbst hervorgeht. So scheint z. B. das Stick-Dryd-Gas auf den ersten Blick das unzuverlässigste unter allen eudiometrischen Mitteln zu sein; und dennoch haben wir die Gewißheit erlangt, daß, wenn man seine Wirkung mit der des Eisenvitriols oder des Chlors und Kali's verbindet, es mit großer Schärfe den in der Luft befindlichen Sauerstoff-Gehalt angiebt. Ueberhaupt würden wohl alle eudiometrischen Mittel dieselben Resultate geben, wenn man sie in gleichem Grade kannte; da es aber so schwierig ist alle Correctionen, welche sie nöthig machen, anzubringen: so giebt man natürlich denjenigen den Vorzug, welche weniger Correctionen erheischen, obschon sie in der Ausführung nicht immer die einfachsten sind. Wir werden demnach zunächst diejenigen eudiometrischen Untersuchungen mittheilen, welche uns beschäftigt haben, und sie dann anwenden auf die Zerlegung der atmosphärischen Luft und der mancherlei Gase, welche unter verschiedenen Umständen aus dem Wasser erhalten oder mit demselben in Berührung gebracht wurden. Im übrigen glauben wir noch einmal daran erinnern zu müssen, daß wir den in Untersuchung genommenen Gegenstand nicht in dem Umfang behandelt haben, wie er es verdient; wir waren genöthigt unsere Arbeiten vor ihrer Beendigung zu unterbrechen, und beabsichtigen lediglich die wesentlichsten Ergebnisse derselben zur Kenntniß zu bringen. Seit fast zwei Monaten, daß wir sie in einem der Laboratorien der polytechnischen Schule anfangen, haben wir uns derselben, ungeachtet der für diese

Art von Versuchen, besonders unangenehmen Kälte, mit desto größerem Eifer unterzogen, je lebhafter das Interesse war, welches Hr. v. Humboldt daran zu nehmen hatte. Es waren nämlich von ihm im Jahr 1798 dem Institut zwei Abhandlungen über die Zerlegung der Luft übergeben worden, in denen sich eine große Anzahl von Versuchen befand, die er gegenwärtig (und es ist dies seine eigene Erklärung) nicht allein als sehr ungenau, sondern auch von Davy, sowie von Berthollet, einem Chemiker, der uns beide mit besonderer Freundschaft beehrt, als mit Recht bestritten ansieht. Voll Eifers für den Fortschritt der Wissenschaft, wünschte Hr. v. Humboldt diese Arbeit seiner ersten Jugend durch eine andere zu ersetzen, welche auf einem festeren Grunde ruht. Als er seine Untersuchung begann, wünschte er meine Betheiligung an derselben; und ich fühlte mich durch diesen Antrag um so mehr geehrt, da uns seit seiner Rückkehr von der Reise in die Tropen die innigste Freundschaft mit einander verbindet.

Beobachtungen über einige eudiometrische Mittel.

Es ist nicht unsere Absicht in dieser Abhandlung alle diejenigen Untersuchungen zur Sprache zu bringen, welche wir über verschiedene eudiometrische Mittel angestellt haben, zumal die Mehrzahl derselben noch unvollständig ist. Da wir uns aber mit den Schwefel-Alkalien und besonders mit dem Wasserstoff ausführlicher beschäftigten, so wollen wir zuvörderst das Resultat unserer Beobachtungen über diese beiden eudiometrischen Mittel darlegen.

Obgleich die Schwefel-Alkalien bei der Zerlegung der Luft im allgemeinen eine ziemlich constante Wirkung zeigen, die ihnen mit Recht einen Vorzug vor den übrigen eudiometrischen

Mitteln einräumte; so bieten sie dennoch einige Ursachen zu Fehlern dar, deren genaue Kenntniß unerläßlich ist, wenn man volles Vertrauen in ihre Resultate setzen soll. Lange Zeit glaubte man, daß sie keine Wirkung auf den Stickstoff hätten; und obgleich Marti im Jahre 1790 angab, daß sie dieses Gas absorbiren, so wurde dieser Eigenschaft seitdem doch weiter keine Aufmerksamkeit gewidmet. Marti hatte auch gleichzeitig angegeben, daß, wenn man die Schwefel-Alkalien mit Stickstoff sättigt, sie sich mit Erfolg zur Zerlegung der Luft anwenden lassen, und dann beständig einen zwischen 0,21 und 0,23 gelegenen Sauerstoff-Gehalt anzeigen. Da er aber die Einzelheiten seines Versuchs nicht mit ausreichender Bestimmtheit mittheilte, so bemerkte Berthollet, der jenen Versuch unter verschiedenen Umständen wiederholt hatte, in seiner chemischen Statik hierüber, daß er an den Schwefel-Alkalien die Eigenschaft Stickstoff zu absorbiren nicht beobachtet habe; und machte dadurch die Chemiker in deren Anwendung zur Luft-Analyse nur noch sicherer. Auch wir schenkten daher diesem Mittel, als wir uns seiner zuerst bedienten, großes Vertrauen; und hatten nur die Langwierigkeit des Verfahrens daran auszusetzen, welche schon längst den Wunsch angeregt hatte diese Methode, trotz ihrer Genauigkeit, durch eine solche zu ersetzen, die von diesem Uebelstande frei wäre. Wir erkannten indeß bald, daß sie keineswegs immer übereinstimmende Resultate gab; und der Zufall begünstigte uns dabei.

Wir hatten drei Gefäße von ungleichem Rauminhalt, und in jedem 100 Theile atmosphärischer Luft, welche sich über einer heiß bereiteten Auflösung von Schwefel-Kali befand. Nach acht Tagen bemerkten wir, daß die Luft in dem einen

Gefäß 23 Theile, in den beiden anderen 23,6 und 26,0 an Volum verloren hatte. Diese große Ungleichheit überraschte uns anfangs; als wir aber sahen, daß die Absorption in dem größten Gefäße am bedeutendsten gewesen war, so kamen wir auf die Vermuthung, daß Stickstoff absorbirt sein könne: und wiederholten zur Bestätigung unserer Muthmaßung denselben Versuch in zwei noch ungleicheren Gefäßen, im übrigen aber mit den nämlichen Umständen. Nach Verlauf von zehn Tagen fanden wir, daß in dem kleinen Gefäße nur 22,5 Theile, in dem großen aber 30,6 absorbirt waren. Der überzeugendste Versuch indeß, welchen wir in dieser Beziehung anstellten, bestand darin, daß wir eine zuvor bis zum Sieden erhitzte Auflösung von Schwefel-Kali mit Stickgas in ungleichen Gefäßen zusammenbrachten, und nun die Absorption dem Rauminhalt proportional fanden. Hiernach wäre es also möglich, daß wenn eine bestimmte Menge atmosphärischer Luft durch eine Auflösung von Schwefel-Kali absorbirt ist, sie als reines Sauerstoffgas betrachtet würde: weil man annimmt, daß die ganze Volum-Verminderung dem Sauerstoffgas zuzuschreiben sei. Wendet man aber statt einer in der Hitze bereiteten Auflösung von Schwefel-Kali eine kalt dargestellte an, wie Berthollet stets gethan; so findet eine Auflösung des Stickgases nicht mehr statt, wenigstens auf keine merkliche Weise, und die Ergebnisse der Luftzerlegung werden dann viel vergleichbarer. Diese ungleiche Wirkung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Auflösung der Schwefel-Alkalien bedarf einer genaueren Aufklärung, die wir zunächst geben wollen, indem wir ähnliche, aber leichter aufzufassende Erscheinungen vorführen.

Im Wasser befindet sich stets eine gewisse Menge Luft

aufgelöst, deren Sauerstoff-Gehalt größer ist als der der atmosphärischen Luft; wird nun das Wasser erhitzt oder ein Salz darin aufgelöst, so entweicht ein Theil Luft aus demselben, ein anderer bleibt zurück: der indeß ebenfalls durch stärkeres Erhitzen ausgetrieben werden kann. Läßt man nun dieses Wasser, welches durch das letzt erwähnte Verfahren seine Luft verloren hat, mit der Atmosphäre in Berührung; so nimmt es, nachdem es sich auf seine frühere Temperatur wieder abgekühlt hat, so viel Luft von neuem auf, als es verloren hatte. Ist man mit diesem Vorgang unbekannt und richtet man sich nach dem Schein, so wird man glauben, das Wasser oder die Salzauflösung habe eine Zerlegung der Luft bewirkt. Auf solche Art kam Heller kürzlich zu der Angabe, daß eine Kochsalz-Auflösung allen Sauerstoff aus der Luft absorbire: während wir bei der Wiederholung dieses Versuches mit einer sehr gesättigten, aber kalt bereiteten Auflösung dieses Salzes nicht den geringsten Unterschied bemerkten zwischen der gewöhnlichen atmosphärischen Luft und derjenigen, welche anderthalb Monate lang mit der Kochsalz-Auflösung in Berührung gestanden hatte.

Dasselbe, was mit einem Salze geschieht, findet auch mit einem Schwefel-Alkali statt. In dem Augenblick, wo es im Wasser aufgelöst wird, entweicht ein Theil Luft aus diesem, und es stellt sich in der Sättigung ein Gleichgewicht zwischen dem Wasser, dem Schwefel-Alkali und der aufgelösten Luft her: so daß, so lange die Umstände sich nicht ändern, kein Grund zur Aufnahme neuer Luft für das Wasser vorhanden ist. Erhitzt man aber die Auflösung, so entweicht wiederum ein Theil des bisher gelösten Gases; und hat sie sich dann auf ihre frühere Temperatur abgekühlt, so wird sie zur

Herstellung des Gleichgewichts so viel wieder absorbiren, als sie verloren hat.¹ Wir glauben hiernach den Unterschied in den Resultaten Marti's und Berthollet's durch den Unterschied der Umstände selbst, unter welchen sie gearbeitet haben, erklären zu können. Marti scheint aber auch noch geglaubt zu haben, daß es in der Natur des Schwefel-Alkali's läge Stickstoff zu absorbiren. Dies ist jedoch keineswegs der Fall; vielmehr wird das Wasser, wenn man es mit Schwefel-Alkali kocht, durch dasselbe verhindert so viel Luft zu absorbiren, als es ohne dasselbe könnte.

Gebraucht man also die Schwefel-Alkalien mit der Vorsicht, daß man sie kalt auflöst und einige Zeit mit Stickstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung läßt; so kann man sie mit Vortheil zur Zerlegung der Luft benutzen. Sie führen jedoch den Uebelstand mit sich, daß sie einer langen Zeit zu ihrer vollständigen Wirkung bedürfen: weshalb sie oft sehr unzuverlässige Correctionen hinsichtlich des Barometers und Thermometers nöthig machen. Die beste Art, dieser Unbequemlichkeit zu begegnen, ist ohne Zweifel die Methode von Berthollet und Marti, welche darin besteht, daß man zur Vergleichung eine abgemessene Luftmenge über Wasser sperrt und aus den hier statt findenden Raum-Veränderungen einen Schluß auf die zu untersuchende Luft macht; uns schien indeß diese

¹ Die hier in Rede stehende Absorption ist wohl zu unterscheiden von der des Sauerstoffs durch das Schwefel-Alkali, welches dabei in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird. Wenn aber das Schwefel-Alkali den im Wasser gelösten Sauerstoff absorbirt, so kann das Wasser nun höchst wahrscheinlich eine größere Menge Stickgas aufnehmen: so daß, wenn man sich einer kalt bereiteten, aber ganz frischen Auflösung bedient, die Volum-Verminderung größer ist als die durch die Absorption des Sauerstoffs bewirkte. Wir sagen: höchst wahrscheinlich, weil wir keine Versuche darüber angestellt haben.

Methode in der Ausführung nicht ganz den Vortheil zu gewähren, welchen sie verspricht.

Noch müssen wir in Betreff aller der eudiometrischen Mittel, bei denen die absorbirende Substanz fest oder flüchtig ist, bemerken, daß jeder Fehler, welcher beim Ablesen der Theilung des Instruments oder bei der Abschätzung der Genauigkeit der Methode entsteht, auf Rechnung des Sauerstoffs kommt; und da man bei der größten Sorgfalt für nicht viel weniger als 0,01 einsehen kann, so ergibt sich, daß die in der Luft enthaltene Sauerstoff-Menge nicht über diese Grenze hinaus bestimmt werden kann. In der That haben auch die Chemiker bei der Anwendung ähnlicher Mittel ziemlich bedeutende Schwankungen in dem Sauerstoff-Gehalt der Luft gefunden; und selbst Marti, der, wie es scheint, eine sehr große Zahl von Versuchen mit den Schwefel-Alkalien angestellt hat, und der doch alle erforderlichen Vorsichtsmaafregeln kannte, setzt ihn zwischen 0,21 und 0,23. Wir werden weiter unten sehen, daß diejenigen eudiometrischen Mittel, bei welchen die mit dem Sauerstoff sich verbindende Substanz gasförmig ist, eine größere Genauigkeit gewähren.

Da wir uns bereits beim Beginn unserer Arbeit vorgenommen hatten zu ermitteln, ob das Volta'sche Eudiometer zur Zerlegung der Luft gebraucht werden könne, so widmeten wir ihm vorzugsweise unsere Aufmerksamkeit. Man hat dies Instrument beschuldigt ungenau zu sein und den Sauerstoff-Gehalt der Luft zu gering anzugeben; allein es schien uns, daß, wenn man die etwa nöthigen Correctionen so wie das Gesetz ihrer Veränderungen wüßte, dies Instrument sehr genau und bequem werden könne. In Folge dessen legten wir uns die nachstehenden Fragen vor:

1) Kann, wenn man ein Gemisch von Wasserstoff- und Sauerstoffgas in dem Volta'schen Eudiometer entzündet, das eine von beiden Gasen vollständig absorbiert werden?

2) Ist das Product ihrer Verbindung von constanter Beschaffenheit?

3) In welchem Verhältniß verbinden sich beide Gase zu Wasser?

4) Welches sind die Grenzen der Fehler beim Volta'schen Eudiometer?

Wir werden nun diese vier Fragen nach einander durchgehen; doch halten wir es für nothwendig zuvor noch anzugeben, wie wir die zu unseren Versuchen verwendeten Gase darstellten.

Das Sauerstoffgas entwickelten wir aus chlorsaurem Kali, und bedienten uns dazu einer gläsernen Retorte, an welche vor der Lampe ein gebogenes Gasleitungsrohr angeschmolzen war. Um das Gas möglichst frei von Stickgas zu erhalten, füllten wir die Retorte ungefähr bis auf ein Viertel mit Wasser, das sich noch vor der Zersetzung des Salzes in Dampf verwandelte: wodurch sehr bald alle Luft aus der Retorte ausgetrieben wurde. Damit auch keine Luft vor der Entbindung des Sauerstoffgases eindringe, tauchten wir das äußerste Ende des Gasleitungsrohrs in eine Schale mit Quecksilber, die wir beim Beginn der Gas-Entwicklung wieder formahmen. Um zu verhüten, daß das Sauerstoffgas bei seinem Durchgang durch das Wasser Stickstoff austriebe, leiteten wir dasselbe mittelst eines rechtwinklig gebogenen Rohres, dessen einer Schenkel bis oben in den Recipienten reichte, während der andere durch einen durchbohrten Kork an das Gasleitungsrohr befestigt war, unmittelbar in den obersten Theil des Recipienten. Dieses sehr leicht ausführbare Verfahren

ist besonders bei den in Wasser löslichen Gasen, als Kohlensäure, Stick-Dryd-Gas u. s. w., zu empfehlen. Unsern Wasserstoff erhielten wir durch Zersetzung des Wassers mittelst Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure, die mit 6 Theilen Wasser verdünnt war; auch sorgten wir dafür, daß das Gefäß, aus welchem sich das Gas entwickeln sollte, vollständig mit der Säure angefüllt war, und das Gas nicht durch das Wasser seinen Weg nahm. Allein ungeachtet aller dieser Vorsichtsmaaßregeln hinterließ unser Sauerstoff bei Behandlung mit Schwefel-Kali 0,004 Stickgas, und das durch andere Mittel untersuchte Wasserstoffgas zeigte noch einen Gehalt von 0,006 Stickstoff. — Nach diesen Erörterungen wollen wir nun zur Beantwortung der von uns gestellten Fragen übergehen und mit folgender beginnen:

Kann, wenn man ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff in dem Volta'schen Eudiometer entzündet, das eine von beiden Gasen vollständig absorbiert werden?

Um zu erfahren, ob aller Sauerstoff oder aller Wasserstoff vernichtet werden könne, gingen wir von der Ansicht aus: daß, wenn beide Gase ganz rein oder doch in einem bekannten Zustand der Reinheit wären, man in dem Fall ihrer vollständigen Absorption das Verhältniß der Bestandtheile des Wassers finden müsse: gleichviel ob der Sauerstoff oder der Wasserstoff im Ueberschuß war. Wirklich erhielten wir fast dasselbe Verhältniß, als wir Gemenge von 300 Wasserstoff mit 100 Sauerstoff, und 200 vom ersten mit 200 des zweiten, worin also Wasserstoff und Sauerstoff abwechselnd vorherrschten, entzündet und die wegen Unreinheit der Gase erforderlichen Correctionen gemacht hatten. Es wäre indeß doch möglich, daß auch nach der vollständigen Absorption der beiden