

Nach der Vorstellung, die man sich von der Kraft macht, welche die Verbindungen hervorbringt, und von den Kräften, welche dieser entgegen wirken, deutet der luftförmige Zustand an, daß die Cohäsionskraft zerstört ist, und daß zwei Körper sich in der günstigsten Lage eine Verbindung einzugehen befinden, wenn sie in diesem Zustande sind. Da auf diese Art die anziehende Kraft ihrer Theilchen in eine abstoßende verwandelt ist, so müßte jetzt jede Ursache, welche die letzte begünstigt, der ersten entgegen sein. Nun aber findet sich, daß, wenn man die Temperatur beider Gase erhöht, d. h. die abstoßende Kraft verstärkt, dadurch ihre Anziehungskraft begünstigt wird. Man kann demnach nicht glauben, daß die Wärme lediglich die Theile der Gase von einander entfernt; denn warum sollte sich dann nicht eben so gut ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff unter dem Recipienten der Luftpumpe entzünden, wo man es bis ins Unbestimmte verdünnen kann? Es läßt sich auch nicht denken, daß die Wärme durch eine plötzliche Wirkung eine Compression hervorbringe, welche die Theilchen der Gase einander nähert und dadurch die Verbindung derselben fördert; denn es ist leicht zu zeigen, daß ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, welches man allmählig erhitzt, ohne seine Ausdehnung zu hemmen, sich dennoch entzündet, sobald die Temperatur hoch genug ist.

Nachdem wir nun dargethan haben, daß unter gewissen Umständen die Verbrennung vollständig sein kann, wollen wir prüfen, ob die Producte derselben constant sind.

Nach allen bisherigen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers wird das Resultat im allgemeinen als übereinstimmend betrachtet. Man erhielt zwar einige Male eine sehr kleine Menge Salpetersäure; es zeigte sich aber, daß

dieselbe kein beständiges Verbrennungs-Product des Wasserstoffs, sondern im Gegentheil ein sehr zufälliges sei. Cavendish beobachtete die Bildung von Salpetersäure zuerst; und Fourcroy, Séguin und Bauquelin lehrten, wie man sie vermeiden und ein säurefreies Wasser erhalten könne. Es ist freilich keineswegs bewiesen, daß sich nicht Verbindungen von Wasser mit Sauerstoff oder Wasserstoff gebildet haben, weil man in allen genauen Versuchen, die seither angestellt sind, den Wasserstoff immer auf dieselbe Weise verbrannt hat; und es möchte höchstens bewiesen sein, daß die unter denselben Bedingungen erhaltenen Verbindungen constant sind. Vergleicht man indes die Verbrennung des Wasserstoffs mit der des Stic-Dryd-Gases, dessen Producte so veränderlich sind, so wird man immer mehr geneigt zu glauben, daß, weil in den bisherigen Versuchen das Sauerstoffgas stets vorwaltete, sich eine Verbindung von Wasser mit Sauerstoff gebildet haben möchte, während beim Vorherrschen des Wasserstoffs das Wasser mit diesem würde verbunden sein. Nehmen wir z. B. an, es entstehe eine Verbindung von Wasser mit Sauerstoff! Wenn man dieselbe unter allen Umständen erhält und sie constant ist, so würde dies für das Verhältniß der Bestandtheile, welches zur Zerlegung der Luft dienen soll, gleichgültig sein; wenn sie aber nur entsteht, weil der Sauerstoff vorherrscht, so wird man natürlich nicht mehr dieselben Verhältnisse erhalten, wenn abwechselnd das eine oder andere der Gase vorwaltet. Da wir nun aber eine große Zahl von Versuchen gemacht haben, welche beweisen, daß man beständig dieselben Verhältnisse findet, es mag dieses oder jenes überwiegen, so muß das Verbrennungs-Product des Wasserstoffgases von einerlei Natur sein.

Die Vorgänge bei der galvanischen Zersetzung des Wassers scheinen aber dennoch zu beweisen, daß sich Wasser mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbinden könne; und Laplace und Berthollet erklären auch in diesem Sinne den sonderbaren Versuch, wo das Wasser durch zwei Metalldräthe zerlegt wird, welche mit dem einen Ende in die Flüssigkeit tauchen, mit dem anderen aber an die beiden Pole einer galvanischen Säule gehen. Allein ohne dieser Erklärung entgegenzutreten zu wollen, die uns unter den bisher versuchten die befriedigendste zu sein scheint, sehen wir in der vollständigen Absorption des Sauerstoffs an dem einen der Dräthe und in der des Wasserstoffs an dem anderen nur einen Beweis, daß sich das Wasser nicht mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbindet: weil in diesem Fall das eine der Gase in einem größeren Verhältniß, als der Zusammensetzung des Wassers entspricht, absorbiert werden müßte. Werden aber Sauerstoff und Wasserstoff gerade in dem Verhältniß absorbiert, in welchem sie Wasser bilden, so ist klar, daß die Eigenschaften des einen Gases durch die des anderen neutralisirt werden. Es könnte unter den in Rede stehenden Umständen wohl das Wasser sich an dem einen Pol mit Sauerstoff, an dem anderen mit Wasserstoff auf einen Augenblick verbinden; da aber die beiden Gase ihrer Elasticität beraubt und genau in dem Verhältniß der Wasserbildung sind, so müssen sie bald wieder in Verbindung mit einander treten.

Steht es demnach fest, daß Sauerstoff und Wasserstoff in gewissen Fällen vollständig absorbiert werden können, und ferner, daß das Product ihrer Verbindung constant ist; so handelt es sich nunmehr um die Lösung der dritten von uns aufgestellten Frage, nämlich: zu bestimmen, in welchem Verhältniß

Sauerstoff und Wasserstoff sich zu Wasser verbinden. Die nachstehenden Versuche sollen zu dieser Bestimmung führen.

Zu 100 Theilen Sauerstoffs fügten wir 300 Theile Wasserstoffs; und nachdem wir sie durch den electrischen Funken entzündet hatten, erhielten wir in zwölf Versuchen folgende Rückstände:

100,8 101,0 102,0

101,4 101,7 102,0

100,5 102,0 101,0

101,0 101,5 101,5.

Das Mittel hieraus ist 101,3.

Hiernach erfordern also 100 Theile Sauerstoffs, wenn man ihn als ganz rein betrachtet, 98,7 Wasserstoffs. Da aber unser Sauerstoffgas, als wir es mit Schwefel-Kali behandelten, bis nahe auf 0,004 gänzlich absorbiert wurde; so folgt daraus: daß 99,6 Sauerstoff 199,1 Wasserstoff absorbirten, oder daß 100 Sauerstoff 199,89 absorbirten, oder endlich in runden Zahlen: daß 100 Sauerstoffs zu ihrer Sättigung 200 Wasserstoffs verlangen.

Bei den vorstehenden Versuchen war es der Sauerstoff, der verschwand; wir wollen nun umgekehrt ein Gemenge von 200 Theilen eines jeden Gases entzünden. Die Rückstände bei den verschiedenen Versuchen waren folgende:

101,5 102,0 101,5

101,3 102,0 102,3

102,2 101,0 102,0

102,0 101,0 102,0.

Das Mittel hieraus . . . 101,7

und die mittlere Absorption 298,3.

200 Theile Wasserstoffgases erfordern demnach, wenn sie rein sind, 98,3 Sauerstoff, während nach dem vorher auf-

gestellten Verhältniß 100 dazu gehören. Nehmen wir aber eben dieses Verhältniß als das richtige, so wären in den 298,3 absorbirten Theilen nur 198,8 Wasserstoff gewesen, der also noch 0,006 Stickstoff enthalten mochte.

Selbst bei der Annahme, daß der Wasserstoff völlig rein sei, stimmen die in den beiden Fällen, daß Wasserstoff oder Sauerstoff vorherrscht, erhaltenen Verhältnisse so gut unter einander, daß sie alles bestätigen, was wir im Verlaufe dieser Abhandlung gesagt haben. Wir können sie aber identisch machen, wenn wir in dem Wasserstoff noch 0,006 Stickstoff annehmen, dessen Gegenwart sich in der That darin nachweisen läßt.

Aus den vorstehenden Versuchen sehen wir, daß 200 Wasserstoffs 98,3 Sauerstoff absorbiren, wenn keine Correction vorgenommen wird. Wir wollen nun die Rückstände 101,0 und 101,5 nehmen, welche aus der Verbrennung von 100 Sauerstoffs und 300 Wasserstoffs hervorgegangen sind, und sie mit 200 Sauerstoffs detoniren lassen. Wegen der 200 Theile Sauerstoffs müssen sich in beiden Rückständen 0,008 Stickstoff finden; und wäre der Rest 201,7 reiner Wasserstoff, so müßte er 99,1 Sauerstoff absorbiren, und folglich müßten bei der Entzündung 301,8 Theile verschwinden. Es verschwanden aber nur 295,0; mithin war der Rückstand 201,7 kein reiner Wasserstoff. Nach dem Verhältniß von 100 Sauerstoffs auf 200 Wasserstoffs enthielt er 5,0 Stickstoff, die von 600 Wasserstoffs herrührten; d. h. in diesem Gas waren 0,008 Stickstoff.

Hiernach scheint erwiesen, daß 100 Raumtheile Sauerstoffgases sehr nahe 200 Theile Wasserstoffs zu ihrer Sättigung bedürfen. Nach den Versuchen von Fourcroy, Bauquelin und Séguin verlangen 100 Theile des ersten 205 des

zweiten; nimmt man aber das eine oder das andere Verhältniß, so kann man sich höchstens um 0,0035 der absoluten Menge des Sauerstoffs in der Luft irren: und handelt es sich um relative Mengen, so wird der Fehler noch viel kleiner.

Wir haben uns überzeugt, daß dieses Verhältniß sich nicht mit dem Wechsel der Temperatur ändert. Es ist klar, daß dies so sein muß; denn da die Wärme beide Gase gleichmäßig ausdehnt und sie zur Auflösung gleicher Wassermengen befähigt, so werden auch die in gleichen Räumen befindlichen Gewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs beständig dasselbe Verhältniß zu einander haben. Nimmt man nun das von uns nach Raumtheilen aufgestellte Verhältniß als richtig an, so ist es wohl genauer, zu sagen, daß 100 Theile Sauerstoffs 200 Theile Wasserstoffs verlangen, als die Bestandtheile des Wassers in Gewichten anzugeben. Wären der Sauerstoff und Wasserstoff, deren man sich zur Zusammensetzung des Wassers bediente, vollkommen trocken gewesen, oder wäre die Correction wegen der etwa in ihnen vorhandenen Feuchtigkeit gemacht worden, so würde es gleichgültig sein, ob man das Verhältniß seiner Bestandtheile nach Volumen oder Gewichten angiebt. Da sich aber der Sauerstoff mit einem doppelten Raumtheil Wasserstoffes verbindet, und beide Gase das Wasser in gleichem Grade lösen; so ist klar, daß die von ihnen in die Verbindung hineingebrachten Wassermengen nicht in dem Verhältniß stehen wie die Gewichtsmengen von Sauerstoff und Wasserstoff, und daß folglich das Mischungsverhältniß der Bestandtheile des Wassers dadurch geändert wird. Der Ausdruck der Zusammensetzung nach Volum hat also die Eigenschaft, unter allen Veränderungen der Temperatur und Feuchtigkeit constant zu bleiben, während der nach Gewichten

unter den nämlichen Umständen veränderlich ist. Man glaube nur nicht, daß dieser Punkt von geringem Belang sei; denn es läßt sich leicht zeigen, daß er bedeutend auf das Verhältniß der Bestandtheile des Wassers einwirkt. Nach den Untersuchungen von Fourcroy, Vauquelin und Séguin, den genauesten, die wir zur Zeit über diesen Gegenstand besitzen, enthält das Wasser dem Gewichte nach 85,662 Sauerstoff und 14,338 Wasserstoff. Der Versuch wurde bei etwa 14° angestellt, und eine Correction wegen des in den Gasen aufgelösten Wassers fand nicht statt. Daraus folgt, daß, wenn man die von ihnen gefundenen specifischen Gewichte des Sauerstoffs und Wasserstoffs, ferner die Zusammensetzung nach Volumen in deren Verbindung annimmt, und mit Saussure den Wassergehalt in 1 Cubikfuß Luft bei 14° auf nahe 10 Gran setzt, das Gewichts-Verhältniß des Sauerstoffs zu Wasserstoff aus 85,662 zu 14,338 in 87,41 zu 12,59 übergeht. Dies ist ein ganz erheblicher Unterschied, welcher besonders in den Analysen von großem Einfluß wird, wo es sich um die Bestimmung des absoluten Gewichts des Wasserstoffes handelt. Dieselbe Betrachtung findet auch auf das specifische Gewicht der Gase Anwendung, und besonders auf das des Wasserstoffs: von welchem fast der sechste Theil auf Rechnung des Wassers kommt, das in dem Gase bei der hier angenommenen Temperatur von 14° Réaumur. aufgelöst ist. Wir zweifeln daher nicht, daß ein völlig trockenes Wasserstoffgas, welches von dem anscheinend sehr häufig ihm beigegebenen Stickstoff befreit ist, mindestens 15 mal leichter sei als die atmosphärische Luft.

Um nun die letzte der Fragen, die wir uns vorgelegt hatten, zu beantworten, bleibt uns noch zu ermitteln übrig:

welches die Fehler-Grenzen des Volta'schen Cubimeters; und welches die kleinsten Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff sind, die sich mittelst desselben noch bestimmen lassen.

Da die Wirkungen dieses Instrumentes augenblicklich eintreten, so sind sie unabhängig vom Thermometer und Barometer. In dieser Beziehung hat es vor dem Phosphor und den Schwefel-Alkalien den entschiedenen Vorzug, durchaus vergleichbare Resultate zu liefern. Dies ist jedoch nicht der einzige; es besitzt auch denjenigen, welchen solche eudiometrischen Mittel haben, die ein Vielfaches der zu bestimmenden Menge angeben. Weil bei diesem Instrument jedes Hunderttheil Sauerstoffes durch eine dreimal größere Absorption dargestellt wird, so kommt von dem etwa begangenen Fehler nur $\frac{1}{3}$ auf dieses Gas; da nun überdies unsere jetzigen Instrumente sehr genau sind und das Maas in 300 Theile theilen, so kann selbst bei einem Versehen um eine Einheit die Sauerstoff-Menge bis fast auf 0,001 der zu zerlegenden Luft genau gefunden werden.

Wenn demnach die Ergebnisse der Wasserstoff-Verbrennung so übereinstimmend und in so enge Grenzen eingeschlossen sind, so lassen sich nicht allein die geringen Unterschiede zwischen zwei Gattungen atmosphärischer Luft auffinden, sondern auch noch weniger denn 0,003 Sauerstoff ermitteln, die in Stickgas oder Wasserstoff versteckt sein könnten. Im letzten Fall müßte man jedoch, damit die Entzündung statt finden könne, eine gewisse Menge Sauerstoffes hinzufügen, dessen Absorption mit Wasserstoff durch einen vorläufigen Versuch ermittelt wäre. Nimmt man dann ein Drittel des Ueberschusses der ersten Absorption über die zweite, so hat man den in der untersuchten Luft enthaltenen Sauerstoff.

Will man dagegen ermitteln, ob ein Wasserstoff reiner ist als ein anderer, oder ob sich sehr kleine Mengen desselben in einem andern Gas oder in der atmosphärischen Luft befinden, so hat man im ersten Fall 100 Theile Wasserstoffs mit 100 Theilen Sauerstoffs zu mischen; es stehen dann die wirklichen Wasserstoff-Mengen im geraden Verhältniß zu den Absorptionen. War aber der Wasserstoff-Gehalt sehr klein, etwa ein halbes Hunderttheil, so mußte man behufs der Verbrennung 100 Theile Wasserstoffs mit 200 Theilen der zu untersuchenden Luft mischen, und das Gemenge mit dem hinreichenden Sauerstoff detoniren lassen. Nach dieser Methode, und der Uebung, die wir jetzt haben, konnten wir 0,003 Wasserstoff, die wir der atmosphärischen Luft beigemischt hatten, in derselben wiederfinden.

Es ließe sich gegen das Volta'sche Cubiometer noch einwenden, daß, da der Wasserstoff nicht immer gleich rein ist, man in schwer zu beurtheilende Fehler gerathen könne. Wir erwiedern darauf: daß ein Gehalt desselben an Stickstoff gleichgültig ist; wenn aber Sauerstoff darin sein sollte, dies allerdings auf das Resultat Einfluß haben würde, in so fern er sich mit demjenigen mischt, dessen Menge bestimmt werden soll. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, lasse man zunächst 500 Theile Wasserstoffs mit 100 Theilen Sauerstoffs detoniren; hierdurch wird aller Sauerstoff vernichtet, und der Wasserstoff ist nun zur Analyse der Luft zu gebrauchen. Mit dieser Vorsichtsmaßregel kann man sich selbst eines ohne alle Sorgfalt dargestellten Gases bedienen. Es reicht hin dasselbe aus Wasser, Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure zu entwickeln; denn bekanntlich erhält man es bei Anwendung eines andern Metalles, z. B. des Eisens, nicht mehr rein.

Aus allen hier mitgetheilten Versuchen konnten wir wohl den Schluß ziehen, daß das Volta'sche Cubiometer den gesammten Sauerstoff-Gehalt der Luft angiebt; wir wollten uns indeß unmittelbar davon überzeugen. Zu dem Ende zerlegten wir eine aus 20 Theilen sehr reinen Sauerstoffs und 80 Theilen Stickstoffes gemischte Luft; letzteren erhielten wir durch Zerlegung von Ammoniak mittelst Chlors: wobei wir jede mögliche Vorsicht beobachteten, um eine Beimischung von atmosphärischer Luft zu vermeiden. 200 Theile dieser Luft wurden mit 200 Theilen Wasserstoffs entzündet, und dabei in fünf Versuchen Absorptionen erhalten, deren größte und kleinste nur um 0,005 verschieden waren und deren Mittel 124,9 betrug. Diese 124,9 entsprechen einem Sauerstoff-Gehalt von 41,6: wovon die Hälfte, 20,8, auf 100 Theile unserer künstlichen Luft kommen. Wir finden also 0,008 Sauerstoff mehr, als wir eingemischt hatten; und es könnte hiernach scheinen, als ob das Verhältniß von 100 Sauerstoff auf 200 Wasserstoff ein wenig zu groß sei. Allein wir müssen bemerken, daß ungeachtet der Sorgfalt, mit der unser Stickstoff dargestellt war, noch Phosphor in ihm leuchtete, und daß zur Erklärung unsers Resultates nur 1 Procent Sauerstoff in dem Stickgas anzunehmen ist; es wird dies aber sehr wahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie schnell das Chlor am Licht eine Zerlegung bewirkt.

Aus dem eben Gesagten ist demnach ersichtlich, daß das Volta'sche Cubiometer sehr übereinstimmende Resultate giebt, und daß ihre Unterschiede für den Sauerstoff bis fast auf 0,001 der analysirten Luft gebracht werden können. Auch lassen sich mittelst desselben sehr kleine Unterschiede zwischen zwei Luftproben oder sehr geringe Wasserstoff-Mengen in der

atmosphärischen Luft nachweisen. Unabhängig von der Eigenschaft, welche dieses Instrument besitzt den ganzen Sauerstoff-Gehalt einer Luft anzugeben, ist es das einzige, durch welches die Wasserstoff-Menge in einem Gas-Gemisch gefunden werden kann; und schon in dieser Beziehung würde es die Aufmerksamkeit auf sich lenken und zum Studium seiner Wirkungsweise auffordern.

So hätte denn Volta, der hochberühmte Physiker, welcher die Physik mit den schönsten Entdeckungen bereicherte, auch noch den Ruhm, der Chemie das genaueste und werthvollste Instrument zu ihren Analysen gegeben zu haben.

Zerlegung der atmosphärischen Luft durch das Volta'sche Eudiometer.

Nachdem wir bewiesen haben, daß das Volta'sche Eudiometer sehr übereinstimmende Resultate giebt und den ganzen Sauerstoff-Gehalt der Luft nachweisen kann und daß es vor den übrigen eudiometrischen Methoden mit einer festen oder flüssigen absorbirenden Substanz den Vorzug hat ein Vielfaches der zu bestimmenden Sauerstoff-Menge anzuzeigen; wollen wir dasselbe zur Zerlegung der Luft anwenden. Wenn das von uns aufgestellte Verhältniß von 100 Sauerstoff zu 200 Wasserstoff ganz richtig ist, so werden wir den Gehalt von Stickstoff und Sauerstoff genau finden; nehmen wir aber selbst an, daß die Wasserstoff-Menge um 5 Einheiten zu groß oder zu klein sei, so würde der Fehler 0,003 der analysirten Luft nicht übersteigen und wir würden auch dann noch den Vortheil einer größeren Genauigkeit als bei den übrigen bekannten eudiometrischen Mitteln haben.

Die von uns analysirte Luft wurde mitten auf der Seine bei kalter, gemäßigter und regnichter Witterung, und bei

verschiedenen Winden aufgefangen. Um eine größere Gleichförmigkeit in die Umstände zu bringen und etwanige Ungleichheiten in der Beschaffenheit der Luft besser würdigen zu können, analysirten wir die verschiedenen Luftproben noch an demselben Tage, wo wir sie zu verschiedenen Zeiten auffingen, und in wohlverschlossenen und umgekehrt in Wasser gestellten Glasgefäßen aufbewahrten. Zur leichteren Uebersicht haben wir die aus der Entzündung von 200 Theilen Luft mit 200 Theilen Wasserstoffs hervorgegangenen Absorptionen in einer Tafel am Ende dieser Abhandlung zusammengestellt, und gleichzeitig die entsprechenden Sauerstoff-Mengen angegeben.

In allen unsren Versuchen sieht man zunächst den Beweis, daß die Schwankungen im Sauerstoff-Gehalt der Luft nicht über 0,001 betragen, obgleich die von uns analysirte Luft bei verschiedenen Winden aufgefangen war, mithin aus sehr entfernt von einander liegenden Gegenden kam; ferner daß das Raumverhältniß des Sauerstoffs zu den übrigen Gasen in der Luft wie 21 zu 79 ist. Das erste Resultat: daß sich die Zusammensetzung der Luft nicht ändert, ist ganz scharf; denn es ist unabhängig von dem Verhältniß, in welchem Sauerstoff und Wasserstoff Wasser bilden. Auch das zweite Resultat: daß die atmosphärische Luft 21 Procent Sauerstoff enthält, kann sich nur sehr wenig von der Wahrheit entfernen; denn angenommen, daß die zur Sättigung von 100 Theilen Sauerstoffs erforderliche Menge Wasserstoffs um 5 Theile größer oder kleiner wäre, als wir sie angegeben haben (und wir dürfen glauben, daß sie noch bis auf eine viel kleinere Größe genau ist): so würde der Fehler in dem Sauerstoff-Gehalt der Luft, wie wir ihn fanden, nicht über 0,003 der untersuchten Luft hinausgehen, wie dies bereits oben bemerkt wurde.