Ueber durch Druck ihrer eignen Atmosphäre zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirte Gase;

vom

Glasbläser J. H. Niemann in Alfeld,

Ehrenmitglied des Vereins.

Das Weitschweifige und Kostspielige des Verfahrens, wie es bis jetzt gegeben wurde, um die coerciblen Gase zu einer tropfbaren Flüssigkeit zu condensiren, bewog mich, meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu richten, und ich muß gestehen, daß mir nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen selbiges über Erwarten geglückt ist; ich erlaube mir nachstehend das Vorzüglichste meiner Beobachtungen mitzutheilen, muß jedoch im Voraus um gütige Rücksicht rücksichtlich der von mir bis jetzt angestellten Versuche bitten, die immer noch ein ziemlich mangelhaftes Resultat geben; eines Theils waren es die Geschäfte, andern Theils die Gefahr, welche noch viele projectirte Versuche verzögerten, denn nicht allein die Gesundheit, sondern das Leben selbst schwebt wohl bei wenigen chemischen Experimenten so in Gefahr, wie hier.

Ueberhaupt werde ich nur wenig Neues anführen, da Herr Faraday in London schon eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand bekannt machte, dessen specieller Theil mir indesß gänzlich unbekannt ist.

Rücksichtlich des Apparats, der zu diesem Zwecke dient, bemerke ich: dieser ist höchst einfach und besteht aus einer mehr oder minder starken, in einen spitzen Winkel gebogenen fehlerfreien Glasröhre, wovon der eine, das kürzere Ende bildende, Schenkel etwa 2 bis 3 Zoll, der andere etwa 8 bis 10 Zoll Länge hat. Das Material, aus welchem die Gase sich entbinden, ist in möglichst großer Quantität eingefüllt,

so daß dasselbe im langen Schenkel etwa 1 Zoll von der Biegung entfernt ist.

Da der lange Schenkel als Retorte, der kurze als Vorlage dient, so läßt sich die Destillation der meisten tropfbar flüssigen Gase im Sommer sehr leicht im Freien dadurch bewirken, daß man den leeren kurzen und senkrecht hinabgehenden Schenkel durch etwas Gras oder Blätter bedeckt, während man den langen, die flüssigen Produkte enthaltenden, Schenkel der Einwirkung der Sonne und warmen Luft aussetzt, welcher sich in einer Neigung von etwa 45° befinden muß. Sind die Umstände günstig, so ist die Destillation binnen einer Stunde geschehen. Im Winter bewirkt man dieselbe dadurch, daß man den etwa mittlere Temperatur habenden langen Schenkel in 25 bis 30° R. erwärmtes Wasser legt und den kurzen der freien Luft aussetzt, oder noch besser mit Schnee abkühlt. Das Freie wähle ich deshalb gern, um die Gefahr bei Behandlung dieser Substanzen etwas zu vermindern.

In denen von mir gelieferten Röhren dieser Art ist keine künstliche Abkühlung nöthig, indem sämtliche Gase, das Ammoniak und Cyan ausgenommen, in solcher Masse condensirt sind, daß bei den höheren Temperaturen von 40 bis 50° R., wenn die ganze Röhre einer solchen ausgesetzt wird, sich noch eine ziemliche Portion in tropfbar flüssiger Form vorfindet; sie können daher leicht durch Abgießen aus den langen in den kürzern Schenkel isolirt gewonnen werden, welche letztere Eigenschaft indeß dem Eucilorin abgeht.

Nur das Ammoniak und Cyan-Gas müssen zur jedesmaligen Liquefaction wiederholt entbunden werden, dasselbe gilt gewissermaßen vom schwefelsauren Gase.

I. Stickoxydul.

Um dieses Gas in tropfbarer Form zu bringen, habe ich alles Mögliche angewandt, doch hier scheiterte alle Vorsicht und Beharrlichkeit. Ich erlaube mir den Verlauf des Versuchs einer derjenigen Röhren, mit denen ich zuletzt operirte, hier folgen zu lassen. In einer völlig fehlerfreien gebogenen Glasröhre, die der Schätzung nach über 150 Atmosphären Druck aushalten konnte, wurden beinahe 2 Drachmen dichtet, in Stückchen geschnittenes Ammoniak-Nitrat nebst den Druckmesser gelegt, mit einer Atmosphäre von Stickoxydul gefüllt und zugeschmolzen; sie wurde in eine weite so eingerichtete Glasröhre geschoben, daß sie in der Axe dieser Einschlufßröhre lag, während der etwa $\frac{1}{4}$ Zoll betragende leere Raum zwischen den Glaswänden mit trockenem Sand gefüllt ward, welcher bis an die Biegung reichte; der Zweck ist leicht zu ermessen, nämlich die innere Röhre der heftigen Einwirkung des Feuers zu entziehen, kurz es war ein durch die Umstände modificirtes Sandbad. Eine Hauptbedingung ist, daß die Röhre möglichst gleichförmig und so erhitzt wird, daß sich oben in der Biegung kein Tröpfchen Wasser sammeln kann, welches durch Herabrinnen gewiß jedesmal das Explodiren der Röhre zur Folge hat. Dergestalt vorgerichtet wurde die Röhre über einen langen Ofen ein wenig geneigt gelegt, so daß die Erhizung ganz gleichförmig werden mußte, und die Biegung selbst noch so heiß ward, um keine Ansammlung von Wasser hier fürchten zu lassen; der kurze Schenkel wurde durch kaltes Wasser abgekühlt. Ich schüttete erst einige glühende Kohlen auf die Roste, und bedeckte sie bis circa 1 Zoll von der Röhre entfernt mit todeten Kohlen. Dieses nach und nach fortschreitende Anbrennen entsprach ganz der Ausdehnung des Glases, so daß hiers durch nichts zu beforgen stand.

Die Hitze ward so stark, daß Blei in der Entfernung der Röhre flüssig erhalten wurde. Nach einer Stunde ohngefähr war es beendigt.

Zu meiner größten Freude fand ich in dem kurzen Schenkel eine beinahe $1\frac{1}{2}$ Zoll hohe klare Flüssigkeitssäule angehängt, die wirklich aus zwei das Licht ganz verschieden brechenden Lagen zu bestehen schien. Von dem salpetersauren Ammoniak befand sich ohngefähr die Hälfte noch unzerlegt. Der Druckmesser zeigte 75 Atmosphären Druck bei 12 Grad R., da doch das Drydul des Azots bei 7 C. nur 50 Atmosphären Druck nöthig haben sollte. Dies veranlaßte mich, die Flüssigkeit einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, welche ergab, daß die Flüssigkeit durchgehends nur Wasser sey, und daß das verschiedene Lichtbrechungs-Vermögen durch die Lage der Glasflächen der Röhre gegen die Flüssigkeit bedingt sey, indem der untere Theil der Röhre conisch zugeblasen war. Dies bestätigte sich auch dadurch, daß, als die Flüssigkeit einige Zeit über dem zurückgebliebenen salpetersauren Ammoniak gestanden hatte, und von der oberen Lage derselben etwas in den kurzen Schenkel gegeben wurde, aus dem ich durch Verdunsten das Flüssige schied, ein Fleck von Ammoniak-Nitrat zurückblieb. Es steht wohl nicht zu vermuthen, daß dieses auch in flüssigem Stickoxydul löslich sey.

Durch eine nochmalige stärkere Erhitzung verminderte sich das Nitrat sehr wenig, das Wasser hatte nichts aufgenommen, und der Druckmesser zeigte beinahe 90 Atmosphären Druck bei gewöhnlicher Temperatur.

Nun machte ich zum drittenmale ein so heftiges Feuer, daß ein in derselben Entfernung wie die Röhre liegendes Thermometer-Rohr durch eigenes Gewicht sich bog; eine viertel Stunde hielt es die Röhre ab, dann aber beendete eine furchtbare, weit hin gehörte Explosion diesen Versuch,

und die Röhren waren so zerschmetteret, daß es schwer hielt, Stückchen von der Größe einer Linse zu finden.

Als ich ein Quecksilberbad anwandte, trat der eben gezeigte Erfolg ebenfalls ein.

Aus meinen Beobachtungen glaube ich schließen zu können, daß mit dem zunehmenden Drucke sich sowohl die Zerlegbarkeit als die Sublimationsfähigkeit des salpetersauren Ammoniaks auffallend vermindert, indem ich eine Hitze, z. B. in dem zweiten hier angeführten Versuche, anwandte, die weit über den Schmelzpunkt des Bleies ging: da sich doch dieses Salz schon bei ohngefähr 200 Grad R. unter gewöhnlichem Drucke in Wasser und Stickoxydul zerlegt, auch hatte sich in keiner Röhre von dem Salze etwas sublimirt; selbst als ich ein kochendes Quecksilberbad anwandte, trat das Gesagte ein, und hier war doch gewiß die Temperatur viel höher, wie sie unter gewöhnlichen Umständen zu seyn brauchte.

Nach vielen mit größter Sorgfalt angestellten Versuchen kann ich fast nur an der Flüssigwerdung des Stickoxyduls zweifeln, indeß wage ich durchaus nicht geradezu zu behaupten, es sey unmöglich dieses Gas zu verdichten, denn einem Mann, wie Herr Faraday, darf man schwerlich in dieser Hinsicht einen Fehler zumuthen. Meines Erachtens wäre es wohl des Versuchs eines mit den Umständen vertrauten Chemikers werth, ob und unter welchen Bedingungen sich dies Gas in flüssiger Form darstellt.

II. Ammoniakgas.

Um das Gas auf diese Art zu condensiren, ist wohl das Ammoniak-Chlor Silber, welches auch Herr Faraday anwandte, der geeignetste Körper, mit welchem auch ich hier operirte. Gut bereitet soll das Chlor Silber sey des Am-

moniak schon bei 38° R. entleiden. Wird die Röhre mit dieser Verbindung im Quecksilberbade erwärmt, so schmilzt die Verbindung, bläht sich auf und wird nach und nach tropfen und weiß, während sie im geschmolzenen Zustande grau aussieht. Im kurzen Schenkel hat sich das Ammoniak als ein klares, leicht bewegliches, das Licht etwas stärker wie Wasser brechendes Liquidum angesammelt. So wie die Temperatur der als Retorte dienenden Röhre durch die umgebende kältere Luft sinkt, fängt das liquide Ammoniak an zu kochen, welches etwa so lange, bis es ohngefähr $+ 5^{\circ}$ R. hat, fortbauert, dann sich in langsames Verdunsten verwandelt. Stimmt man die Temperatur mit Vorsicht des das Chlor Silber enthaltenden Schenkels möglichst schnell bis $+ 10^{\circ}$ R. herab, so wird das Ammoniak so schnell von der Silberverbindung absorbiert, daß die Temperatur des liquiden Ammoniaks unter den Gefrierpunkt sinkt, und die sich auf der Röhre verdichtete hygrometrische Feuchtigkeit der Luft zu Eis erstarrt.

Den Druck zu messen bieten sich hier ziemlich Schwierigkeiten dar: eine der vorzüglichsten ist die Ungleichheit der Temperatur; ferner wird der Messer durch die ihn umhüllende Silber-Verbindung ganz oder zum Theil unsichtbar; ist man so glücklich, dieses zu beseitigen, so ergiebt sich ein Druck von $6\frac{1}{2}$ bis 7 Atmosphären bei 10° R.

Schließlich kann ich nicht unterlassen, hier über das Ammoniak-Chlor Silber, rücksichtlich der Temperatur, bei der es schmilzt, einige Bemerkungen einfließen zu lassen. Bekanntlich wird es bereitet, indem man getrocknetes Ammoniakgas über trocknes Chlor Silber bis zur Sättigung leitet. Wird es schnell nebst dem Druckmesser in die Röhre gebracht, die Röhre mit Ammoniakgas gefüllt und zugeschmolzen, so zeigt sich nach dem Erkalten nur noch $\frac{1}{2}$ Atmosphäres Druck.

Setzt man nun diese Röhre nebst einem Thermometer in ein Wasserbad, läßt dieses sich erwärmen, und hält den Theil der Röhre, worin das Gas sich verdichten soll, in einer Temperatur von $+ 10^{\circ}$ R., so ergiebt sich rücksichtlich des Schmelzpunkts, den Herr Faraday zu 38° R. angab, ein von diesem sehr abweichendes Resultat. Statt bei dieser Temperatur zu schmelzen, steigt, ohne daß sich die Verbindung verändert, die Wärme bis zu 74° R., der Druckmesser zeigt ohngefähr 2 Atmosphären Druck und das Amm. Chlor-silber zeigt die ersten Spuren der Schmelzung, bei 76° schmilzt es völlig, und bei 79° kömmt es in Kochen. Jedoch hierdurch erhält das Ammoniakgas noch den Grad der Spannung nicht, um in den auf $+ 10^{\circ}$ R. gehaltenen Schenkel flüssige Form anzunehmen, es kocht ohne das Ammoniak herzugeben. Zu diesem Behuf muß die Röhre vorsichtig auf 90 bis 95° R. erwärmt werden.

Ich habe nicht versucht, bei welcher Temperatur dieses Produkt unter gewöhnlichem Luftdrucke schmilzt, bemerkenswerth ist es aber, daß es hier unter doppeltem Luftdrucke die doppelte von Faraday angegebene Temperatur erforderte.

III. Chlor.

Läßt man in der beschriebenen Röhre rauchende Salzsäure auf Mangansuperoxyd wirken, so findet sich zwischen den unzerlegten Braunstein und der oben aufschwimmenden dunkelrothen Flüssigkeit ein gelbes sich mit den umgebenden Körpern nicht vermischendes Produkt, welches das Ansehen und die Consistenz von fettem Del zu haben scheint; ist der kurze Schenkel etwa 8 bis 10° R. kälter wie der lange, so hat sich sämmtliche gelbe Flüssigkeit in dem kurzen angehäuft, während man keine aufsteigende Gasblase bemerkt, welches dem wenig verschiedenen specifischen Gewichte zuzuschreiben ist.

Die Farbe dieses Chlors ist rein gelb, ohne das geringste grünliche, ist etwas leichtflüssiger wie Wasser, und scheint auch an lichtbrechender Kraft diesem nicht nachzustehen. Wird die Röhre umgekehrt, so daß dies Chlor zu der Braunauflösung fließen kann, so rollt etwa $\frac{3}{4}$ des Ganzen durch die Flüssigkeit hinab, ohne sich mit ihr zu vermischen, während das Uebrige oben schwimmt, durch Schütteln rollt noch etwas hinab, allein es bleibt ein Theil schwimmend, welcher sich wohl mit der Flüssigkeit vermischt, aber nach einiger Ruhe von selbst zurückkehrt. Wird das ganze Destillat bei etwa 18° R. mit der Hälfte seines Volums von der Manganauflösung vermischt, stark geschüttelt und dann der Ruhe überlassen, so bilden sich drei Schichten; die untere scheint etwas heller gelb wie das ganze Destillat zu seyn, dann folgt eine rothbraune von salzsaurem Mangan, auf der wieder eine gelbe, etwas dunklere wie die erstere, Schicht Chlor schwimmt.

Meine Ansicht ist, daß der schwerere Körper reines flüssiges Chlor, während der leichtere ein Hydrat sey, und daß die dunklere Färbung des letzteren von mechanisch beigemengter Braunauflösung herrühre. Bemerkenswerth ist es, daß die Atmosphäre über dem flüssigen Chlor, obschon letzteres eine reine, blaßgelbe Färbung hat, eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche erhält. Gemessen beträgt der innen lassende Druck $8\frac{1}{2}$ Atmosphären bei 102° R., und $6\frac{1}{2}$ bei 0° R.

Wird ein Gemisch von Braunstein und Salmiak mit concentr. rauchender Schwefelsäure behandelt, so sammelt sich nach einigen Tagen eine bläßere gelbe Flüssigkeit über der Auflösung an, welche sich durchaus nicht mit selbiger vermischt. Sie ist eben so leichtflüssig wie die vorige; durch Destillation bleibt sie unverändert, die Atmosphäre in dieser Röhre zeigt nur eine kaum wahrnehmbare Färbung. Allen

Charakteren nach ist sie ein Gemenge von flüssigem Hydrochlor- und Chlorgase. Man sehe übrigens den Artikel Hydrochlorsäure.

IV. Euchlorin, Chloropydulgas.

Ich erlaube mir, über diesen Körper einige Vorbemerkungen zu machen: In einigen chemischen Lehrbüchern ist angegeben, Herr Faraday habe diesen Körper verdichtet, indem er concentrirte Schwefelsäure auf chloresauges Kali habe wirken lassen. Meines Wissens war aber hierdurch kein Euchlorin, sondern das zweite Dryd des Chlors, die chlorichte Säure producirt; auch passen die angegebenen Eigenschaften eher zu der chlorichten Säure wie aufs Euchlorin. Nirgends fand ich angegeben, ob dieses Gas, das durch Einwirkung der Salzsäure auf chloresauges Kali erzeugt wird, verdichtet werden könne.

Chloresauges Kali wurde zu diesem Zweck mit concentr. Chlorwasserstoffsäure in Berührung gebracht; gewohnt, dergleichen Körper immer auf der Flüssigkeit, aus welcher das Gas sich entband, schwimmend zu finden, zweifelte ich fast an der Möglichkeit, als ich bei genauer Betrachtung zwischen dem unzerlegten Salze eine wie gelbliches Baumöl aussehende Masse fand, von der eine ziemliche Quantität in größeren und kleineren Kugeln vorhanden war. Wird der lange Schenkel bis $+50^{\circ}$ R. erwärmt, während der kurze etwa $+10^{\circ}$ hat, so bilden sich in diesen Kugeln Gasblasen, welche, wie von einer Haut umgeben, zurückgehalten werden, bis sie fast die Größe der Euchlorin-Kugel haben, dann fahren sie nebst der Euchlorin-Kugel bis oben hinauf, wo die Blase platzt, beides verschwindet und sich im kurzen Schenkel ansammelt. Es scheint ein spec. Gew. von 1,4 bis 1,5 zu haben. Isolirt ist es sehr leicht flüchtig, von herrlicher goldgelber Farbe, destillirt so leicht wie Chlor über;

gießt man das Destillat zurück, so rollt es schnell, ohne sich im Geringsten mit der salzsauren Flüssigkeit zu vermischen, durch selbige hinab. Es scheint das Licht schwächer wie Chlor zu brechen; wird weder im direkten Sonnenlichte noch durch eine bis $+ 40^{\circ}$ R. gesteigerte Wärme zerlegt, wie es gewöhnlich ohne Druck der Fall ist. Die Atmosphäre über dieser Flüssigkeit ist etwas mehr grünlichgelb, wie beim Chlor. Eine besondere Eigenschaft dieses Körpers ist die, sehr leicht in dem bedeckten dunklen Schenkel sich anzusammeln, während der lange den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, obschon beide beinahe gleiche Temperatur haben. Der Druck beträgt im Anfange der Verdichtung $8\frac{1}{2}$ Atmosphären bei $+ 12^{\circ}$ R.

V. Chlorichte Säure, Chloroxydgas.

Wird chlorsaures Kali mit concentr. rauchender Schwefelsäure in der geschlossenen Röhre in Reaction gesetzt, so tritt eine äußerst heftige Wirkung ein, ein eignes fühl- und hörbares Tönen entsteht im Innern. Die Flüssigkeit färbt sich oben dunkelgelb, und in denen dem Salze am nächsten liegenden Portionen geht sie in eine rothbraungelbe Farbe über. In dem Maße, wie sich der Druck vermehrt, wird die Flüssigkeit heller, während sich an manchen Stellen des Salzes ein rothgelbes Liquidum ansammelt, das leicht mit der schwefelsauren Auflösung vermischt werden kann. Ist endlich der Druck bis zu etwa 60 Atmosphären gestiegen, so scheidet oder condensirt sich vielmehr die chlorichte Säure aus und die untenstehende saure schwefelsaure Kalilösung ist dann nur noch gelblich gefärbt. Am Grunde liegt ein weißes Salzpulver, welches vermuthlich oxydirt chlorsaures Kali ist. In diesem flüssigen Zustande ist die chlorichte Säure ein sehr leichtflüssiges Liquidum von schöner goldgelber Farbe, welche mit der der Euchlorine sehr übereinstimmt,

bricht das Licht fast stärker wie diese. Mit der sauren Lösung geschüttelt, zertheilt sie sich wohl in Kügelchen, steigt aber, wie wenn man Del mit Wasser schüttelt, zur Oberfläche zurück. Die Atmosphäre ist etwas stärker grünlichgelb, wie beim Euchlorin. Das spec. Gew. ist ohngefähr 1,5, und der Druck bei 10° R. 60 Atmosphären.

Wie ist indeß die rothbraune Färbung zu erklären? ich vermuthete, daß sich die chlorichte Säure mit der Schwefelsäure vermischen kann, indeß, so wie selbige durch das Kali mehr gesättigt, ohngefähr eben so ausgeschieden wird, wie Alkohol durch Kali aus einer wässrigen Verbindung.

Betrachtet man die Euchlorine und chlorichte Säure für sich, dann scheinen beide eine übereinstimmende rein goldgelbe Farbe zu haben; hält man indeß das aus condensirter Salzsäure und Mangansuperoxyd resultirte Chlor daneben, so haben beide erstere Körper einen sehr bemerklichen Stich ins Grünlichgelbe.

VI. Hydrochlorsaures Gas.

Entbunden aus salzsaurem Ammoniak und rauchender Schwefelsäure. Schon nach einigen Stunden ist der Druck so stark, daß das Gas flüssige Form annimmt; gemessen fand ich die Angabe des Herrn Faraday bestätigt, bei + 10° R. beträgt der Druck genau 40 Atmosphären. In diesem Zustande ist die Säure ein leichtflüssiges Liquidum von schwach gelblicher Farbe, bricht das Licht weniger wie Wasser, aber stärker wie die Kohlensäure. Da nach Herru Faraday's Angabe die reine flüssige Salzsäure eine durchaus weiße farblose Flüssigkeit seyn soll, so wurde das Gas aus den reinsten Materialien entbunden, kein Metall und kein organischer Stoff konnte mit selbigen in Berührung kommen, das Amm. Muriat selbst wurde mittelst gläserner Geräthschaft eingefüllt, die Schwefelsäure war höchst gereinigt, so wie das

metallfreie Glas innen sehr sauber war, aber beständig zeigte sich bei dem Destillate eine sich immer gleichbleibende gelbliche Färbung, obgleich es im gewöhnlichen Zustande in letzterer Hinsicht oft kleine Verschiedenheiten zeigte, oft ganz trübe und opalisirend war, wovon die Ursache mir bis jetzt verborgen blieb. Destillirt, und das Destillat wohl zwanzig mal zurückgegossen, um den als Vorlage dienenden Schenkel völlig von jeder fremden Substanz zu reinigen, gab es durch neue Destillation immer ein obwohl kläreres, aber noch mit derselben Farbe versehenes Produkt. War indes der Salmiak mittelst eines eisernen Instruments zerkleinert, so hatte die Flüssigkeit eine dunkle Orangefarbe, die sich der röthlichgelben fast näherte, wogegen das Destillat die ihm eigenthümliche Farbe besaß.

Durch die vielen Versuche, die ich über diesen Gegenstand machte, glaube ich mich zu der Annahme berechtigt, die Farbe der Salzsäure sey eine schwach gelbliche, welche ihren natürlichen Grund in der gelben Farbe des Chlors hat, denn wie die Verbindung desselben mit Oxygen dessen Farbe wenig verändert, eben so leicht ist es möglich, daß das hinzutretene Hydrogen nicht ganz diese Eigenschaft aufheben könne. Ueberhaupt hat es das Aussehen, als sey sie Chlor mit einer farblosen Flüssigkeit verdünnt.

Wurde die liquide Salzsäure nur 2 bis 3 Grad mehr erwärmt, wie die Temperatur des andern Schenkels war, so geräth sie in das lebhafteste Kochen und destillirt über. Ein Gleiches tritt ein, wenn der leere Schenkel abgekühlt wird.

Um das Chlor vielleicht näher kennen zu lernen, machte ich folgenden Versuch: In eine besonders dazu eingerichtete Röhre wurde Mangansuperoxyd so eingeschlossen, daß es von Nichts ohne meinen Willen afficirt werden konnte. Das salzsaure Gas wurde nun auf gewöhnliche Art verdicht-

tet, so daß sich über der sauren Auflösung eine Säule von $1\frac{1}{2}$ Zoll Höhe in flüssiger Form vorfand. Nachdem der den Braunstein enthaltenden Theil der Röhre völlig von Schwefelsäure gereinigt war, wurde ersterer bloß gelegt, war aber nur dem zwar condensirten, aber nicht flüssigem Gase ausgesetzt. In demselben Augenblicke zeigte sich in dem, den Braunstein enthaltenden, Theile eine dicke, weißgraue Rauch- oder Dampfwolke, welche vielleicht von der hygrometrischen Feuchtigkeit desselben herrührte, ich konnte mich des Gedankens an eine unter diesem Druck leicht mögliche Explosion nicht erwehren, goß aber dennoch sämtliche liquide Salzsäure auf den Braunstein; es entstand eine äußerst heftige Reaction, Gasblasen, die bei gewöhnlichem Drucke wenigstens 1 Cubikzoll eingenommen hatten; der Druckmesser zeigte beinahe 80 Atmosphären Druck; die Gefahr zwang mich, die Röhre zu verlassen. Nach etwa 5 Minuten fand ich die Verbindung des Chlors mit dem Mangan noch siedend heiß, der Druckmesser zeigte noch 60 Atmosphären.

Die Verbindung der beiden Körper war mit solcher Energie vor sich gegangen, daß eine das Braunstein einschließende Glasröhre durch das sich vergrößernde Volum der Verbindung in viele Stücker zersprengt war, welches den Proceß sehr beförderte, indem so aller Braunstein leichter zur Einwirkung kam. Nachdem alles erkaltet, zeigte der Druckmesser noch 26, und nach einigen Tagen noch 13 Atmosphären Druck, allem Anschein nach war noch unzerlegtes salzsaures Gas zugegen; ein weißes Chlormangan hatte sich gebildet, zwischen welchem sich eine goldgelbe, leichtflüssige Substanz befand, die nicht nur gelber, sondern auch nicht so leichtflüchtig, wie das aus gewöhnlicher rauchender Salzsäure und Braunstein resultirte Chlor war; sie mochte ohngefähr $\frac{1}{4}$ des Volums der vorhanden gewesenen condensirten Salzsäure betragen. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde nach

und nach von oben herab gebleicht, welches um so merkwürdiger ist, da die Röhre beständig in Ruhe gelassen wurde. Die Atmosphäre war wie gewöhnlich gelb gefärbt. Ob dieses Produkt völlig wasserfrei, oder mit höchst wenigem, die Condensation zu einer tropfbaren Flüssigkeit bedingenden Wasser verbunden war, wie es vielleicht bei den coerciblen Gasen der Fall seyn mag, wird wohl durch kein Experiment bestätigt oder verworfen werden können, so viel ist indeß gewiß, daß hier das Chlor möglichst frei von fremden Substanzen war, und da ich einen Ueberschuß von Schwefelsäure zur Abscheidung des Hydrochlorgases anwandte, so konnte das resultirte und möglichst entziehbare Wasser von dieser aufgenommen werden.

VII. Schweflichtsaures Gas.

Aus concentrirter Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupfer entbunden. Bei Production desselben ist das sich anhäufende Merkur-Sulfat ein Uebelstand, der das Zerspringen der Röhre durch Temperatur-Verschiedenheit leicht bewirkt. Etwas besser ist es, bei der Anwendung von Kupfer, indeß hat dieses Nachtheile, die sehr zur Quecksilber-Anwendung rathen. Die flüssige schweflichte Säure ist wasserklar, bricht das Licht wenig stärker wie Wasser, destillirt leicht, doch schwerer wie Salzsäure über; bei $+ 28^{\circ}$ R., wenn der andere Schenkel $+ 10^{\circ}$ hat, fängt sie an zu kochen, hört dann aber wieder in Folge der zunehmenden Expansion der verflüchtigten Säure auf, und destillirt langsam über. Kehrt man während der Entbindung des Gases die Röhre um, daß die condensirte Säure zu der siedend heißen Schwefelsäure hinab läuft, so verschwindet sie unter heftigem Kochen, wie Aetherdampf heftig in den leeren Theil der Röhre wallend; hierbei steigt der innere Druck über 12 Atmosphären. Nach dem Erkalten kehrt die Säure nach

und nach zur schwefelsauren Verbindung zurück; die Absorptionskraft des Merkur-Sulfats ist indeß weit geringer, wie die des Kupfer-Sulfats. Werden beide Röhren in 60° R. erwärmtes Wasser gelegt, so scheidet sich in der Röhre mit Quecksilber alle schweflichte Säure ab, während die Röhre mit Kupfer keine Spur frei läßt, hierzu muß die Hitze bedeutend stärker seyn. Auffallend ist die Leichtflüssigkeit der Schwefelsäure über dem Merkursulfat, welches einer Mischung dieser mit flüssiger schweflichter Säure zugeschrieben werden muß. In Leichtflüssigkeit steht letztere zwischen der condensirten Salzsäure und Wasser. Der Druck, bei dem sie flüssige Form annimmt, beträgt bei + 10° R. 3 Atmosphären.

VIII. Schwefelwasserstoffgas.

Entbunden aus Schwefeleisen und verdünnter Salzsäure. Als ich ein Schwefeleisen anwandte, welches durch Zusammenschmelzen von 1 Schwefel und 1 Eisenfeile in einer gläsernen Retorte, wo dann die Verbindung unter Weißglühhitze vor sich geht, bereitet war, plagten jedesmal auch die stärkern Röhren. Die Analyse zeigte, daß es ein, mit reinem Wasserstoff gemischter Schwefelwasserstoff sey. Dies Schwefeleisen nochmals mit $\frac{1}{2}$ Schwefel roth geglüht, gab ein Produkt, woraus ich endlich nach vielen Versuchen das liquide Schwefelhydrogen erhielt. In diesem Zustande ist es außerordentlich klar und farblos, bricht das Licht stärker wie schweflichte Säure und Ammoniak, bei durchfallendem Lichte sind die darin sich abbildenden Gegenstände mit prismatischen Farben umgeben; an Leichtflüssigkeit übertrifft es jeden bekannten flüssigen Körper, die geringste Erschütterung, wo sich Aether noch ganz ruhig verhält, bringt hier schon eine starke Bewegung der Oberfläche hervor; bei 10 und mehrn Graden Erwärmung, wo die Kohlen- und Salz-

säure dem heftigsten Kochen überdestillirt, verflüchtigt sie sich sehr langsam ohne die geringste Bewegung. Bemerkenswerth ist es, daß wenn überflüssiger Schwefel zugegen ist, dieser von dem Schwefelwasserstoff aufgelöst wird, bei $+ 10^{\circ}$ R. setzt sich derselbe in kleinen, warzenförmigen halb durchsichtigen gelblichen Krystallen ab, welche durch Wärme-Zunahme immer kleiner werden, und bei 12 bis 14° R. gänzlich verschwinden. Das spec. Gewicht des Schwefelwasserstoffs scheint $0,6$ zu seyn. Da Herr Faraday den Druck zu 17 Atmosphären für liquides Schwefelhydrogen angegeben hatte, so versuchte ich anfangs dies Gas in Röhren zu verdichten, welche recht gut das Doppelte aushalten konnten, allein das Explodiren der Röhren war jedesmal die gewisse Folge, selbst wenn ich Schwefel, Kalium und Calcium anwandte. Als ich endlich die stärksten Röhren mit eingeschlossenen Druckmessern gebrauchte, gelang es mir, dasselbe in tropfbarer flüssiger Form darzustellen, aber statt 17 , zeigte der Druckmesser 50 Atmosphären Druck bei 10° R.

Mehrere Versuche mit andern Schwefel-Verbindungen gaben dasselbe Resultat. Welche Ursache diesen so sehr verschiedenen Angaben zum Grunde liegt, kann ich nicht bestimmen, jedoch erlaube ich mir die Vermuthung zu äußern, Herr Faraday habe Schwefeleisen mit vorwaltendem und freiem Schwefel angewandt, wodurch ein geschwefeltes Schwefelhydrogen oder ein Schwefelwasserstoff mit aufgelöstem Schwefel entstand, der natürlich eine geringere Expansivkraft haben mußte, wie reines Schwefelhydrogen; weitere Versuche müssen darüber entscheiden.

IX. Kohlensaures Gas.

Läßt man höchst concentrirte rauchende Schwefelsäure in einer geschlossenen Röhre auf Ammoniak-Carbonat wir-

fen, so explorirt gewöhnlich die Röhre, indem bei dieser sehr heftig eintretenden Action die Wärme oft über 80° R. steigt, in Folge der schnellen und ungleichen Ausdehnung des Gases; deshalb sind hier besondere Vorsichtsmaßregeln, um dieß möglichst zu verhindern, nöthig. Nach einigen Stunden hat oft schon eine einen Zoll Höhe betragende Schicht sich verdichtet, die, bis alles Amm.-Carbonat verschwunden ist, sich vermehrt. In diesem Zustande ist die Kohlensäure ein farbloses, sehr leichtflüssiges, dem Wasser an Licht-Brechungskraft beinahe oder ganz gleichkommendes Liquidum, siedet bei gewöhnlicher Temperatur, schon bei 2 bis 4° R. Erwärmung, und destillirt unverändert über. Durch Schütteln läßt sie sich durchaus nicht mit der untenstehenden schwefelsauren Flüssigkeit vermischen, sondern kehrt schnell wieder zur Oberfläche zurück, obwohl eine bis zu einem gewissen Grade steigende mechanische Mischung nicht in Abrede gestellt werden kann. Ihr spec. Gewicht scheint $0,6$ bis $0,7$ zu seyn. Der Druck bei $+ 10^{\circ}$ R. Temperatur gemessen, nachdem sich eine $1\frac{1}{2}$ Zoll hohe Säule, $= \frac{1}{3}$ Cubit.-Zoll, condensirt hatte, betrug 60 Atmosphären, die Hälfte der Angabe des Herrn Faraday mehr, indem derselbe nur 40 Atmosphären bei 0° fand. Man sehe übrigens meine Schlussbemerkungen.

Das Zerspringen einer solchen Röhre, wenn die Kohlensäure schon flüssig sich darstellt, gleicht hinsichtlich des Knalles einem Pistolenschuß, und pfeifend fliegen die Stückchen der Röhre auf ziemliche Entfernungen. Ganz anders ist der Erfolg, läßt man das condensirte Gas aus einer feinen Oeffnung strömen.

Zu diesem Zwecke richtete ich eine, etwa 2 Zoll Länge und 4 Linien zum innern Durchmesser habende, Glasröhre so ein, daß ich die flüssige Kohlensäure gänzlich isolirt von der schwefelsauren Auflösung haben konnte; nachdem sie gänzlich mit flüssiger Kohlensäure gefüllt und verschlossen

war, wurde das große als Retorte dienende Ende geöffnet, wobei, wenn es mittelst einer kleinen Oeffnung geschieht, die schwefelsaure Auflösung zischend und schäumend mit furchtbarer Gewalt herausgetrieben wird, und durch Abscheiden beide Theile getrennt. Ein sehr feines Haarröhrchen öffnete ich nun, das Gas entwich zischend, während im Gefäß das Tropfbarflüssige heftig kochte; so wie etwas, ohngefähr $\frac{1}{2}$, verschwunden war, verdichtete sich die Luftfeuchtigkeit außen, welche dann schnell zu Eis erstarrte, welches sich bis Ende des Versuchs, der etwa 1 Minute dauerte, zu einer dicken Eiskruste vermehrte. Leider war es unmöglich, den Kältegrad durch ein Thermometer zu bestimmen, nach dem Gefühl war er sicher 10 und mehr Grad unter 0. Dieser Versuch verdiente wohl in größerem Maßstabe wiederholt zu werden, und zwar so, daß man im Innern dieses Gefäßes ein Alkohol- Thermometer anbrächte, und vor dem Oeffnen der Röhre das Ganze erst durch künstliche Frostmischung 10. auf den möglichst höchsten Grad von Kälte brächte; sie würde dann vielleicht einen nicht mehr meßbaren Kältegrad erreichen, wo selbst ihr Bestreben, die Gasform anzunehmen, mit dem gewöhnlichen Luftdruck ins Gleichgewicht treten würde. Indes dürfte der Kältegrad nicht so beträchtlich seyn, wie man wohl vermuthet, und kann meinen Beobachtungen nach noch den 60sten Grad Reaumur unter 0 nicht erreichen, sondern ohngefähr 50° seyn.

Um der Kohlen Säure durch irgend ein Agens nach und nach den Sauerstoff zu entziehen, wie es bei manchen andern Körpern der Fall ist, und eine vielleicht krystallinische Abscheidung des Kohlenstoffs zu bewirken, gelang bisher bei den wenigen angestellten Versuchen nicht; ich erlaube mir Einige folgen zu lassen:

Eine mit zwei eingeschmolzenen starken Platina-Drähten und mit einer ziemlichen Quantität flüssiger Kohlen-

säure versehene Glasröhre, wurde dem Strome einer 20 paarigen aus 4 zölligen Platten bestehenden galvanischen Batterie ausgesetzt. Obschon Wasser hierdurch mit ziemlicher Leichtigkeit zerlegt wurde, und dieselbe überhaupt Wirkungen zeigte, welche zu der Annahme berechtigten, daß wenn man sie durch Säuren in möglichst größte Wirksamkeit setze, auch hier ein Resultat erhalten werde, so gab doch jeder Versuch ein negatives, selbst wenn nur ein Tropfen sich zwischen den Dräthen befand; es wurden weder Gasblasen noch eine andere Substanz ausgeschieden. Daß sie durch mächtigere Apparate leicht unter diesen Umständen zerlegt werde, liegt außer Zweifel, doch vermuthete ich, daß hier der furchtbare Druck ein mächtiges Hinderniß darbot.

Als ich versuchte, sie auf die Art zu zerlegen, indem ich einen dem Hareschen Deflagrator ähnlichen kleinen Apparat mit in die Glasröhre schloß, kam von der Schwefelsäure etwas in diesem Theil, welche das Zink auflöste, und so diesen Versuch beendigte.

Phosphor hat bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf die flüssige Kohlensäure. Mitteltst eines großen Brennglases geschmolzen und erhitzt, überkleidet sich die innere Fläche der Glasröhre bis zur Schwefelsäure mit einem gelben Ueberzuge, welcher auf den Stellen, wo der Brennpunkt des Glases wirkte, roth bis braunroth war; nach einigen Wochen, und dem Lichte bloß gegeben, ward die Röhre völlig undurchsichtig. Ob dies ein vom Licht veränderter, oder Kohlenstoff, Phosphor war, konnte ich nicht untersuchen, eine von selbst erfolgte Explosion verhin- derte dies.

Reine Eisenfeile mit der flüssigen Kohlensäure in Berührung gebracht, zeigte im ersten Augenblick keine Wirkung. Nach einigen Wochen überzieht sich das Eisen mit

einer weißen Kruste, die an manchen Stellen bräunlich ist; an der innern Fläche des Glases, so hoch die Kohlensäure reicht, setzen sich in Gruppen weiße, warzenförmige halbdurchsichtige Krystalle ab, wovon die größten einem Sandkorn gleichen; fiel das Sonnenlicht in gewissen Richtungen darauf, reflectirten sie mit einem starken Glanz dasselbe. Nachdem die Röhre über $\frac{1}{2}$ Jahr in Ruhe gelegen hatte, wurde sie geöffnet und untersucht. Die kleinen Krystalle waren so weich, daß sie gar nicht herausgenommen werden konnten, sie schienen aus kohlensaurem Eisenoxydul zu bestehen. Das Eisen war in eine graulichweiße Masse verwandelt, zwischen welcher sich ohngefähr $\frac{1}{3}$ noch metallisch befand. Wurde diese, etwa 20 Gran betragende Masse in einem Retörtchen mit verdünnter Salzsäure behandelt und das entbundene Gas durch Kalkwasser geleitet, so ergab sich eine ziemliche Menge kohlensaurer Kalk; das nicht verschluckte Gas gab, mittelst der Kupfer-Sulphat-Lösung der Analyse unterworfen, ein mit wenigem Schwefelwasserstoff gemischten reinen Wasserstoff zu erkennen. Das Kalkwasser hatte einen von dem Schwefelhydrogen specifisch verschiedenen Geruch angenommen, welcher den des Schwefelkohlenstoffs sehr nahe kam.

Ich muß bemerken, daß in diesem Theil, worin sich das Eisen befand, einige Tröpfchen von der Schwefelsäure gerathen waren. Aus dem Wirken dieser ließe sich dann auch vielleicht das entstandene kohlensaure Eisen und der Schwefelkohlenstoff erklären, indem sie den Sauerstoff zum Oxydul, und den Schwefel zum Schwefelkohlenstoff und Schwefeleisen hergegeben hätte, während der Kohlenstoff eines Theils aus dem Eisen, andern Theils von vielleicht zerlegter Kohlensäure herrührte.

Schwefelkalium gab ein ähnliches Resultat.

Es stand mir kein Alkali-Metall zu Gebote, sonst wäre auch dieses nicht unversucht gelassen.

Aus diesen angeführten wenigen Versuchen läßt sich zwar kein Schluß ziehen, ob und in wiefern sich die Kohlensäure auf diesem Wege zerlegen läßt, sie beweisen aber auch nichts gegen die Möglichkeit. Die Versuche selbst sind einer Menge Zufälligkeiten unterworfen, welche oft nur schwierig, und mit der größten Gefahr für den Experimentirenden verbunden, oft gar nicht beseitigt werden können. Eine der am meisten eintretenden Behinderungen ist die Abdampfung der Schwefelsäure in kleinen Tröpfchen an der inneren Fläche desjenigen Theils, worin der Versuch gemacht werden soll.

Daß der krystallinische Kohlenstoff, der Diamant, auf ähnlichem Wege entstand, will ich keineswegs behaupten, indeß zeugen mehrere Umstände, meiner Meinung nach, für diese Hypothese. Vielleicht ließ die Natur in Folge ihrer unerschöpflichen Thätigkeit, Massen von kohlensaurem Gase sich in Höhlen tief im Innern der Erde entwickeln, welchen jeder Ausweg unmöglich war. Durch Agentien, welche kräftiger wie der zunehmende Druck wirkten, entband sich eine solche Masse, daß sie endlich die flüssige Form annahm. Derselbe Körper, aus den sie früher entbunden, und der durch denselben Einfluß desoxydirt wurde, zerlegte, nachdem er durch das Nachlassen der auf ihn wirkenden Kraft wieder zu einem oxydationsfähigen Zustand zurückgekehrt war, die Kohlensäure, als nächsten ihn umgebenden Körper, der Sauerstoff hergeben konnte. Daß die Natur sich hierzu Körper bedienen konnte, die wir gar nicht ahnen, brauche ich kaum zu erwähnen, allein sie konnte eine der Hauptbedingungen erfüllen, die uns bei gewöhnlichem Experimenten versagt ist; was wir durch kräftigere Agentien zu erlangen suchen, bewirkte sie durch die Zeit, vielleicht durch Jahrtausende.

Nimmt man z. B. an, durch unterirdische Hitze sey ein Eisen-Carbonat, wie der Eisenspath, in gasige Kohlensäure und metallisches, oder doch auf der niedrigsten Oxydations-Stufe sich befindendes Eisen zerlegt worden. In Folge der wieder erfolgten Abkühlung erlangte letzteres seine Fähigkeit, unter diesen Umständen sich zu oxydiren, wieder, wo die flüssige Kohlensäure, als nächster Sauerstoffhaltiger Körper, den Sauerstoff hergab, und der Kohlenstoff krystallinisch sich abschied.

Für diese letzte Hypothese spricht selbst die ocherartige Schaafe vieler gefundenen Diamanten, und daß sie gewöhnlich im aufgeschwemmten Lande gefunden werden.

X. Cyangas.

Durch Zerlegung des Cyanquecksilbers dargestellt. Es ist farblos, und beinahe so leichtflüssig wie Ammoniak, bricht das Licht so stark wie Wasser, siedet bei einer Erwärmung, die etwa 10° R. mehr beträgt, wie der andere Schenkel, destillirt nicht ganz leicht über, und wird von dem kohligen Rückstande wieder eingesogen, jedoch nur mechanisch absorbirt, keine chemische Verbindung bildend, durch geringe Erwärmung wird es schon von selbigen wieder getrennt. Der Druck beträgt 4 Atmosphären.

Mehrere andere Gase, die ich zu verdichten suchte, z. B. Fluorbor, Fluorsilicium, Salpeter-Gas gaben bis jetzt kein positives Resultat.

Bedauern muß ich, daß rücksichtlich des Verhaltens dieser Substanzen bei den Graden unter 0, mir die Gelegenheit fehlte, Versuche anzustellen, indeß hoffe ich, künftigen Winter in dieser Hinsicht noch einige Beobachtungen zu machen.

Vorzügliche Vorsicht muß man auf die Behandlung solcher Röhren verwenden: Ein Stoß gegen einen harten

Körper zieht oft schon eine Explosion als Folge nach sich, obgleich es mir einige mal begegnete, daß eine Röhre mit Kohlensäure von 3 Fuß Höhe auf Erine fiel, und dennoch ganz blieb; man lege sie an keine Stellen, wo sich Sand befindet, oder greife sie mit sandigen Händen an; nie beobachte man bei höheren Temperaturen, als sie früher ausgesetzt waren, es sey denn bei eigens zu diesem Zweck angestellten Experimenten; Röhren, die schon oft 20 bis 25° R. Erwärmung betrugen, plakten bei 30°, vorzüglich ist die Gefahr, so lange sich noch Gas entwickelt, immer noch im Zunehmen. Es ist rathsam, will man diese Substanzen betrachten, die Augen jedesmal, wenn auch nur mit einer gewöhnlichen Brille, zu schützen. Ohne Erinnerung wird man einen schnellen Temperatur-Wechsel möglich vermeiden.

Um eine Vorstellung von dem innern lassenden Drucke zu geben, mag Folgendes als Beispiel dienen: Den Verdichtungs-Proceß vom Anfange an zu beobachten, nahm ich eine, mit den Materialien zur Kohlensäure gefüllte Röhre in die Hand; der Druck mochte 25 bis 30 Atmosph. seyn, als sie an dem, glücklicher Weise unten seyenden, Ende zersprang, so daß hier eine Oeffnung von circa $\frac{1}{2}$ Linie entstand. Die Röhre riß sich mir aus der Hand und flog haushoch wie eine Rakete in die Luft, zerbrach jedoch erst durchs Niederfallen, die harten kohlenfauren Ammoniak-Stückchen wurden zu Staub verwandelt aus dieser Oeffnung getrieben.

Wie leicht die Temperatur-Verschiedenheit das Springen herbeiführt, erfuhr ich einst bei Liquification des Ammoniak-Gases. Eine Stelle, von der schon alles gebundene Ammoniak-Gas frei war, welches sich durch die weiße Farbe des Chlor-Silbers beurfundet, mochte etwa 10 bis 15° R. wärmer geworden seyn, als etwas von dem Hinabflie-

henden: eine furchtbare, die Ohren auf lange Zeit betäubende Explosion zerschmetterte die Röhre in tausend Stücke, die Augen wurden mir von der flüssigen Silber-Verbindung voll geworfen, welches durch Auswaschen ohne Schaden für dieselben glücklich entfernt wurde, und Hände und Gesicht durch einige Glasstücke leicht verletzt.

Wird eine sehr starke Röhre, in der sich etwa eine $1\frac{1}{2}$ Zoll Höhe betragende Schicht Kohlensäure befindet, ganz der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt, so verschwindet etwa $\frac{1}{2}$ des flüssigen Gases, während sich das Uebrige ganz ruhig, ohne zu kochen, verhält, wohl aber bemerkt man ein Strömen und Ballen innerhalb des noch Flüssigen, wie wenn man Syrup in Wasser schüttet, doch tritt dies schon bei 4gradiger Erwärmung ein, und ist ganz dem Strömen des erwärmt werdenden Wassers analog. Kühlt man den leeren Schenkel ab, so ist sie auch fast augenblicklich unter den heftigsten Kochen überdestillirt. Vermuthlich würde man sie mit den nöthigen Vorsichtsregeln noch viel höheren Temperaturen aussetzen können, wo sich ein, dieser entsprechender Theil in Gas verwandeln, und der Druck in eben dem Verhältnisse zunehmen würde. Bis jetzt wagte ich es nicht, diesen bei einer solchen Temperatur zu beobachten. Bei den condensirten Gasen dürfte der eigentliche Kochpunkt den Grad nicht überschreiten, bei dem sie unter gewöhnlichem Druck flüssige Form annehmen, und in dieser Hinsicht jeder flüssigen Substanz analog seyn.

Werden zwei Gase, die sich gegenseitig neutral verhalten, z. B. kohlens- und salzsaures Gas in einer Röhre zugleich verdichtet, so bilden beide nur eine gleichförmige Flüssigkeit, und destilliren beide zugleich über, so daß das Destillat dieselbe gelbliche Farbe hat wie der Rückstand, ein augenfälliger Beweis für gegenseitige Durchdringung der Gase.

Doch jetzt kehre ich zu dem Punkte zurück, woher es eigentlich komme, daß ich bei einigen Gasen, namentlich des Druckes, so sehr von den Angaben des Herrn Faraday abweichende Resultate erhielt, da doch wohl Niemand zweifeln wird, daß dieser berühmte Chemiker die Versuche mit der Genauigkeit, die immer seine Experimente bezeichnet, und mit Beobachtung aller Vorichtsmaßregeln wird angestellt haben. Ohne Rücksicht muß ich bekennen, daß mir der speciellere Theil dieser von ihm zuerst gemachten Entdeckungen durchaus nie zu Gesicht kam, nur das, was ich hin und wieder in den Lehrbüchern über diese Körper fand, konnte ich benutzen. Aus diesem Grunde konnte ich nur hier eigene Beobachtungen mittheilen, die noch Manches zu ergänzen übrig lassen. So viel in meinen Kräften stand, habe ich auf die mir bekannten und erfahrenen Schwierigkeiten und oft ganz verschieden wirkenden Umstände Rücksicht genommen, bei Anfertigung der Druckmesser die möglichste Genauigkeit, sowohl in Hinsicht der Graduirung als der Temperatur beobachtet.

Da bei der Kohlensäure nach den Beobachtungen des Herrn Faraday, der den Druck bei 0° zu 40 Atmosphären zur Liquefaction angab, der Unterschied, der durch die Wärmezunahme von 10° R. entstehen konnte, etwa $2\frac{1}{2}$ bis 3 Atmosphären nach gewöhnlicher Rechnung austragen mag, so fiel der große Unterschied von beinahe 20 Atmosph. mir um so mehr auf. Keine Vermuthung konnte ich hiermit in Einklang bringen. Da ich immer höchst concentrirte rauchende Schwefelsäure von 1845 spec. Gewicht anwandte, so vermuthete ich, Herr Faraday habe das Hydrat der Schwefelsäure angewandt, und daß vielleicht die Schwefelsäure nicht im Stande sey, den Gasen die letzte Portion Wassers zu entziehen, daß aber die rauchende stärker wie die sogenannte englische das Wasser absorbire, daher das mehr trockne Gas

einen stärkeren Druck ausüben müsse, folglich das condensirte nur eine Verbindung mit Wasser, und daß bis zu diesem Grade die Verwandtschaft des Gases zum Wasser prädominirend sey. Ob und in wiefern sich hiervon etwas bestätigt, wage ich nicht zu entscheiden, ich kann nur einen Versuch anführen, der meiner Meinung nach hierüber etwas Aufklärung geben sollte.

Eine Drachme des kohlensauren Ammoniak's wurde in eine graduirte Glasröhre nebst einer etwas überschüssigen Menge Schwefelsäure eingeschlossen, und einer vorsichtig geleiteten Einwirkung überlassen. Eine größere Menge Säure wurde deshalb genommen, um sowohl alles Carbonat zu zerlegen, als auch die in diesem Falle den ganzen Versuch verderbende Krystallisation zu verhindern. Als der Druck über 30 Atmosph. war, beobachtete ich von 5 zu 5 Minuten, wobei die Temperatur zwischen 10 und 12° R. schwankte. Die mehrmalige Analyse des gebrauchten kohlensauren Ammoniak's ergab 38 Cubik-Zoll pariser Maaß kohlensaures Gas. Der Rechnung nach hätte es einige Cub.-Zoll mehr geben müssen, indem dies etwa 42 $\frac{1}{2}$ anzeigte. Da ich indeß das Gas nur über Wasser auffangen konnte, so ist dieser Ausfall leicht zu erklären, indeß hat dieser Fehler hier nichts zu bedeuten, da diese Experimente nie mit der Genauigkeit wie diejenigen angestellt werden können, bei denen man nichts für die heile Haut zu besorgen hat. Ein ziemlicher Theil Kohlensäure bleibt in kleinen Bläschen durch Adhäsion an den Glaswänden haften, so daß ich, um jeden Fehler möglichst zu beseitigen, nur 36 par. Cub.-Zoll, als wirklich in den leeren Raum gelangt, annehme.

Der Druck stieg über 40 und 45 Atmosph., ohne daß sich etwas Liquides zeigte; als ich nach einigen Minuten wieder beobachtete, fand ich eine etwa 2 Linien Höhe, oder gemessen $\frac{1}{108}$ Cubik-Zoll betragende flüssige Säure, der Druckmesser

zeigte 47 Atmosphären-Druck; von den Amm.-Carbonat waren ohngefähr $\frac{2}{3}$ Theile verschwunden, und die daraus resultirte Gasmasse, = 20 bis 24 Cubik-Zoll, war incl. der flüssigen Säure auf einen, der möglichst genauen Schätzung nach $\frac{7}{20}$ C.-Z. betragenden Raum zusammengepreßt; genau ließ sich dieser Raum nicht ausfindig machen, wegen des ebenfalls mit Gas erfüllten Raumes zwischen den übrigen $\frac{2}{3}$ Amm.-Carbonats. Nehmen wir 20 parisi. C.-Z. Gas auf diesen Raum von $\frac{7}{20}$, so mußte, falls das Mariottische Gesetz hier gelten sollte, und sich nichts hätte condensiren können, der innere Druck 57 Atmosph. betragen, und in diesem Fall würden hier ohngefähr 4 C.-Z. ihr Volum auf $\frac{1}{100}$ durch Annahme der flüssigen Form vermindert haben.

Nachdem die Verdichtung noch einige Zeit vorgeschritten, war $\frac{1}{30}$ C.-Z. flüssige Kohlensäure da, das Amm.-C. hatte sich auf $\frac{1}{4}$ vermindert, der Druckmesser zeigte 51 Atmosph. und der mit Gas erfüllte Raum betrug beinahe $\frac{1}{10}$ C.-Z. Nun ließ ich das Ganze sich erst zerlegen und fand bei möglichst genauer Messung folgendes Resultat:

Die angenommenen 36 parisi. C.-Z. (s. oben) kohlensaures Gas nahmen einen Raum von $\frac{1}{30}$ C.-Z. ein, $\frac{2}{30}$ waren in flüssiger, und $\frac{1}{30}$, als den übrigen Raum erfüllend, in gasiger Form vorhanden. Der Druckmesser zeigte 54 Atmosphären-Druck. Behält das Mariottische Gesetz bei der atmosphärischen Luft, mit der der Messer gefüllt war, auch bei diesem Druck seine Richtigkeit, und das Drückende wäre ein Incoercibles gewesen, dann hätte der Druck 83 Atmosphären betragen, dieser war aber nur 54, mithin wären nur $54 \times \frac{1}{30} = 20$ C.-Z. auf diesen Raum beschränkt gewesen, während die übrigen 16 C.-Z. sich als $\frac{1}{15}$ C.-Z. in tropfbar flüssiger Form dargestellt hätten, welches eine Volums-Veränderung in $\frac{1}{10}$ giebt. Dies wäre nun wahrlich gar nicht auffallend, wenn man

3. B. die Condensation des Wassergases analog anstellt, ohne zu bedenken, daß dieses auf ganz anderen Principien beruht; während hier die Wärme-Entziehung Cohäsions ändernd wirkt, daß es sich auf $\frac{1}{1700}$ zusammenzieht, tritt bei der Kohlenensäure der Druck als Agens ein; die Molecüle sind schon auf den möglichst kleinen Raum beschränkt, um eben noch die gasige Form zu behaupten, keine Temperaturverschiedenheit tritt ein, und bei der schnellsten Condensation wird keine fühlbare Wärme frei, obwohl letzteres nicht ganz in Abrede gestellt werden kann. Der triftigste Beweis gegen eine solche Raumsverminderung ist jedoch der Umstand, daß, sobald sich die erste Portion flüssig zeigt, bei fortwährender langsamer Entbindung die Kohlenensäure so sehr schnell, und in solchem Maße die liquide Form annimmt, daß eigentlich an gar keine, oder doch sehr geringe Raums-Veränderung zu denken ist, indem es sich so umschafft. Versuche, um bloß flüssige Kohlenensäure unter gewöhnlichem Luft-Druck zu messen und aus den Verhältniß der beiden Räume den Grad der Verdichtung zu bestimmen, schlugen bis jetzt immer fehl. Man sollte glauben, daß dasjenige Gas, welches nachher, nachdem das vorhergegangene schon unter 47 Atmosphären-Druck sey, sogleich flüssige Form annehmen, und der Druck durchaus nicht über diesen Grad steigen könne; allein mehrere Beobachtungen zeigen das Gegentheil, indem die sich entwickelnden und langsam durch die schwefelsaure Flüssigkeit steigenden Gasblasen kein flüssiges Produkt zeigen, und unter den flüssigen Gase angelangt, schnell durch dieses als Gas steigen, jedoch theilweise schon zu verschwinden scheinen. Das Mariottische Gesetz scheint wenigstens bei diesem Gase, und diesem Grade von Compression seine Gültigkeit zu verlieren, das Gas nimmt einen kleineren Raum ein, wie es hiernach sollte, denn es hätte eigentlich $\frac{1}{17}$ C. Zoll ausfüllen müssen,

und es betrug etwa nur die Hälfte. Für dies spricht auch die Thatfache, daß, als etwas über die Hälfte des Gases entbunden war, und der Druckmesser 47 zeigte, man hätte schließen können, derselbe würde, nachdem alles Gas frey sey, bis 65 angeben; bei Beobachtung fanden sich nur 54 At. Dinstreitig befolgt dies Gas bei diesen Umständen andere Geseze, wie die atmosph. Luft.

Ohne irgend einen Versuch weiter über diesen Gegenstand zu machen, sollte man glauben, annehmen zu dürfen, daß, jemehr von einem coerciblen Gase in einem gegebenen Raume gegenwärtig sey, desto größer der innen laßende Druck werden müsse, und wirklich trifft es bei der Eucilorine ein; während der Druck im Anfange, wo sich die ersten Tropfen zeigen, $8\frac{3}{4}$ Atmosph. beträgt, ist er bei 13ölliger Ansammlung schon über 10 gestiegen; dasselbe gilt vom Schwefelwasserstoffgase, welches im Anfange einige 40, und bei $\frac{1}{2}$ Zoll Höhe 55 Atmosph. zeigt, und wahrscheinlich werden sich mehrere Gase so verhalten. Aber ganz anders ist der Erfolg bei dem flüssigen hydrochlorsauren Gase; beobachtet man, wenn sich die erste Spur der gelblichen Flüssigkeit zeigt, dann ist die atmosphärische Luft genau auf den vorzüglichsten Theil bei 10° R. zusammengedrückt; ist die Höhe der Flüssigkeit bis auf $1\frac{1}{2}$ Zoll angewachsen, so müßte, wie bei der Kohlensäure, der Durchmesser auch ohngefähr 50 zeigen, wenn diese dieselben Verhältnisse befolgte; nun aber zeigt er immer noch 40 Atmosphären, wovon ich mich mehreremal überzeugt habe. Wollte ich meine, obwohl in mancher Hinsicht nicht befriedigende, Hypothese hinsichtlich des Wassergehalts der Gase anzuwenden versuchen, so wäre wohl das Beste, anzunehmen, daß salzsaure Gas habe eine solche Capacität bis zu einem gewissen Grade für Wasser, daß es dasselbe selbst in den ersten Portionen Gases in derselben Sättigung enthalte, und von der Schwefelsäure ihm nicht entzo-

gen werden könne, wie das sich zuletzt entwickelnde, alle demnach gleiche Spannung haben und unter einerley Druck sich verdichten können; wogegen die ersten Portionen Kohlensäure alles dasjenige Wasser, welches ihr die Schwefelsäure nicht nehmen kann, oder wofür sie größere Capacität wie diese besitzt, zwar mit zu oben nimmt, allein bedeutend trockner ist wie die nachfolgenden, wo der Schwefelsäure wasseranziehende Kraft durch Sättigung mittelst des Ammoniak's vermindert ist, die erste Quantität also eines größeren Druckes bedarf, wie die folgende. Allein aus dem Letztgesagten würde offenbar hervorgehen, daß der Druck rückwärts unter dem Punkt, wo sich das Erste flüssig zeigte, gehen würde, mithin das Umgekehrte eintreten müßte. So lange aber die vielleicht verschiedenen Dichtigkeitsverhältnisse der verschiedenen Gasarten bei diesem Grade von Druck nicht bekannt sind, läßt sich hierüber nichts entscheiden, welche übrigens denselben Einfluß, den ich dem Wasser zuschreibe, äußern können. Daß solche verschiedene Verhältnisse bei diesem Druck existiren, habe ich aus der Veränderung des Druckes bei sich andernder Temperatur gesehen, und diese scheint nicht einmal bei ein und demselben Gase dasselbe progressive Verhältniß wie die Temperatur zu beobachten.

Ich kann nicht unterlassen, eine mit dem Obigen in Verbindung stehende Vermuthung zu äußern: Vielleicht sind alle die bis jetzt in tropfbarflüssiger Form gebrachten Gase Hydrate, oder höchst concentrirte Verbindungen mit Wasser, und nur die Nichtverwandtschaft des Sauerstoff's, Wasserstoff's und Stickstoffgases zum Wasser bedingen die Eigenschaft, immer und bei jedem Druck passiv zu bleiben. Der Kältegrad, bei dem einige Gase unter gewöhnlichem Luftdruck flüssige Form annehmen würden, kann ich aus ohngefähren Beobachtungen der Temperatur und Druckabnahme bei der

Kohlensäure zu — 24° ; bei der Salzsäure — 50° ; bei dem Schwefelwasserstoff — 130° R. angeben.

Hat man die Verhältnisse des Ammoniaksalzes zur Schwefelsäure so getroffen, daß nach der Zerlegung saures schwefelsaures Ammoniak entsteht, so bleibt die Auflösung in Ruhe gelassen unverändert; schüttelt man indeß, die Röhre, oder erwärmt sie mit der Hand, so wird sie an den am meisten hierdurch afficirten Punkten weiß, und die Krystallisation setzt sich durch die ganze Masse mit einer solchen energischen Wärmeentwicklung fort, daß diese oft über 50° R. steigt.

Das Volum des Gases, welches ich tropfbar flüssig in einer etwa 1 Fuß langen Röhre erhielt, wenn ich die möglichst größte Quantität von den Substanzen, aus welchen es sich entwickeln sollte, einfüllte, war bei mittlerer Temperatur Folgendes:

Flüssiges Chlorgas nahm etwa	$\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Höhe ein
— Chlorigte Säure	$\frac{1}{4}$
— Eucchlorin	$1\frac{1}{2}$
— Hydrochlor	$1\frac{1}{4}$
— Kohlensäure	$2\frac{1}{2}$
— Schwefelhydrogen	$\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$
— Schweflichte Säure	$\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$
— Cyan von 2 Drachmen Cyanmerkur	1 Zoll
— Ammoniak von 2 Drachmen Chlorsilber	$\frac{1}{2}$ Zoll

Schließlich bemerke ich noch, daß die im vorhergehenden angeführten Röhren gern von mir auf Verlangen geliefert werden, wobei ich die Gefahr durch sehr starke und mit vorzüglicher Aufmerksamkeit gearbeitete Röhren möglichst zu vermindern suche. Auch erbiere ich mich, auf besondern Wunsch jeden gewünschten oder mir zugesandten Körper, die Erd- und Alkali-Metalle nicht ausgenommen, so in Röhren einzuschließen, daß sie nach Möglichkeit bloß

mit dem condensirten Gase in Berührung kommen, welches oft von den unter gewöhnlichen Umständen erhaltenen Resultaten abweichen dürfte.

Nachtrag.

Nachdem Vorstehendes schon beendigt, hatte ich Gelegenheit, mehrere Gase 0° Temperatur auszusetzen. Aus dem Verhältnisse der Temperatur und Druck-Abnahme habe ich zu bestimmen versucht, wann und unter welchem Kältegrade sich die Gase in flüssiger Form bei gewöhnlichem Luftdruck darstellen würden, jedoch mit der Bedingung, daß dies Verhältniß sich gleich bleibe.

Hydrochlorsäure. Der Druckmesser, der bei $+10^{\circ}$ R. 40 Atmosph. zeigte, gab bei 0° R. 33 an. Da auf 10° R. hier 7 Atmosph. kommen, so würde der Kältegrad ohngefähr 46 bis 50° bei 1 Atmosphäre Druck seyn müssen.

Schwefelwasserstoff. Eine Röhre, deren Druckmesser bei $+10^{\circ}$ R. 58 Atmosph. zeigte, mußte bei 0° R. 54 Atmosph. Druck aushalten. Dies giebt 130° R. auf 1.

Kohlensäure. Nachdem sich eine flüssige Säule von $1\frac{1}{4}$ Zoll Höhe angesammelt hatte, war bei 10° R. der Druck 58 Atmosphäre, bei 0° nur noch 40, also auf 10° R. 18 Atmosphären. Diefemnach würde sie, um unter 1 At. Druck flüssig zu werden, ohngefähr 23 bis 24° R. unter 0 gebrauchen, was ich sehr bezweifle. Auf jeden Fall beweist dies, wie sehr verschieden die Ausdehnung der verschiedenen Gase bei diesem Druck, wo sie flüssige Form annehmen, durch Wärmezunahme ist, doch dürfte diese in Proportion zu den incoerciblen und coerciblen, und zu den concreten Substanzen stehen. Wäre vielleicht noch z. B. eine Verbindung unter der Salzsäure, aus 2 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff bestehend, vorhanden, so dürfte der Druck bei 0° R., wo Salzsäure 33 und Chlor $6\frac{1}{2}$ gebraucht, 20 Atmosphäre ohngefähr seyn müssen, um flüssige Form

anzunehmen, und die Druckzunahme würde für 10°R. $4\frac{1}{2}$ Atmosphären seyn, jedoch ist dies nur Hypothese.

Ueber die Darstellung des Phosphorwasserstoff- gases;

von

Dr. Witting.

derzeit in Berlin.

Es ist bekannt, daß bei der Darstellung dieser Gasart aus 91,28 Phosphor und 8,72 Wasserstoff ($= \text{H}^3 \text{P}$) nicht selten dadurch der Apparat zertrümmert wird, daß die zugleich mit eingeschlossene atmosphärische Luft auf das sich erzeugende Gas ihre Einwirkung äußert. Solche Detonationen können natürlich Gefahr bringend werden. Unannehmlichkeiten dieser Art werden aber durch Retorten mit Entbindungsröhren leicht herbeigeführt.

Ich habe wiederholte Versuche mit nachstehend beschriebnem Apparate unternommen und stets den erwünschten Erfolg davon gesehen.