zu klein, und das aus der zweiten Reaction um dieselbe Gröfse zu groß seyn wird.

Die von den HH. Troost und Marié-Davy erhaltenen Zahlen sind daher nichts anders als die der HH. Favre und Silbermann behaftet mit den möglichen Fehlern der galvanischen Messungen und denen, welche die falsche Annahme, dafs die elektromotorische Kraft der untersuchten Säulen dem Wärme-Aequivalent der chemischen Reactionen proportional sey, mit sich führt.

VI. *Ueber die Verdichtung von Gasen und Dämpfen auf der Oberfläche fester Körper;*
von G. Quincke.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dafs poröse Körper, wie Kohle oder Platinschwamm, Gasarten verschlucken, und ich werde in Folgendem versuchen eine Uebersicht der bis jetzt in dieser Beziehung bekannten Thatsachen zu geben.

Die Erscheinungen, die auf dieser Adhäsion von Gasarten an der Oberfläche fester Körper beruhen, sind jedoch so mannigfaltiger Art, dafs ich der Uebersicht wegen erst versuchen will, eine Erklärung derselben zu geben, und dann zeigen werde, in wie weit die Thatsachen mit dieser Erklärung übereinstimmen.

Poisson ¹⁾ hat zuerst in seiner Theorie der Capillarität gezeigt, dafs eine Flüssigkeit in der Nähe ihrer Oberfläche eine andere Dichtigkeit haben mufs, als im Innern. Man wird nun annehmen müssen, dafs an der Gränze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers die Flüssigkeit dieselbe Dichtigkeit wie dieser hat, da ja ihre Theilchen leichter

1) *Nouvelle théorie de l'action capillaire.*

verschiebbar sind als die des ersteren und die Dichtigkeit sich nicht sprunghaft ändern wird. Die Art und Weise, wie die Dichtigkeit nach dem Innern der Flüssigkeit hin sich ändert, wird von der Natur derselben abhängen, und im Allgemeinen wird diese Aenderung sehr schnell vor sich gehen, ja man wird annehmen können, daß meist schon in unmerklicher Entfernung von der mathematischen Gränze des festen Körpers und der Flüssigkeit die letztere dieselbe Dichtigkeit wie im Innern hat.

Es ist nun wohl die einfachste Annahme, daß je größer der Unterschied der Dichtigkeit des festen Körpers und der Flüssigkeit ist, daß desto schneller die Dichtigkeit nach dem Innern der Flüssigkeit hin abnehmen wird, unter der Voraussetzung, daß die Dichtigkeit des festen Körpers größer ist, als die der Flüssigkeit, wie es ja bei Gasarten und festen Körpern immer der Fall seyn wird.

Wenn also ein fester Körper, ich will sagen ein Platinblech, in einer Gasart, etwa Kohlensäure, sich befindet, so wird die Kohlensäure unmittelbar an der Oberfläche dieselbe Dichtigkeit haben müssen, wie das Platin: das Platin wird Kohlensäure auf seiner Oberfläche condensiren, es wird eine Kohlensäure-Atmosphäre haben, deren Dicke unbekannt ist, wenn man die Dicke von der mathematischen Gränze der Oberfläche des festen Körpers bis zu der Stelle rechnet, wo die Kohlensäure wieder ihre gewöhnliche Dichtigkeit hat. Je dichter der feste Körper ist, desto dicker wird die Gasatmosphäre seyn, desto mehr Gas wird die Einheit der Oberfläche absorbiren. Je größer die Oberfläche des festen Körpers ist, desto größer wird auch die absorbirte Gasmenge seyn.

Die Kraft mit der die Gastheilchen an dem festen Körper adhären, rührt nun von Molecularkräften her, mit welchen die Moleküle des Gases von denen des festen Körpers angezogen werden, und wie man bei allen Kräften die Anziehung oder Abstofsung proportional der wirkenden Masse setzt, so wird man es auch hier thun müssen. Nun wirken aber nur die Moleküle des festen Körpers in

unmittelbarer Nähe der Oberfläche, und da bei dem dichteren Körper mehr Masse in der Nähe der Oberfläche concentrirt ist, wird also auch bei diesem die Anziehung größer seyn, wird mehr Gas verdichtet werden.

Es wird also eine Verdichtung der Gasarten an der Oberfläche fester Körper stattfinden, die proportional mit der Oberfläche und mit der Dichtigkeit derselben zunimmt, wenn die Function der Entfernung, welche das Anziehungsgesetz der Molecüle der Gasart und des festen Körpers ausdrückt, dieselbe ist.

Hat die Oberfläche eines festen Körpers die Wahl zwischen mehreren Gasarten, so wird im allgemeinen die dichtere Gasart eher absorbirt werden. Geht eine Gasart leichter in den dichteren, tropfbar flüssigen Zustand über, ist sie leichter condensirbar wie eine andere, so wird auch hier die Natur die geringste Arbeit, wie überall, vorziehen und die geringste Dichtigkeitsänderung bewirken. Es werden daher die Dämpfe tropfbar flüssiger Körper leichter absorbirt werden, als Gase, und Gasarten, die leicht zu condensiren sind, wie z. B. die schweflige Säure ebenso eher absorbirt werden, wie die permanenten Gase.

Steht ein Gas unter größerem Drucke, so wird mehr davon absorbirt werden, als wenn es unter geringerem Drucke steht.

Sehen wir jetzt, wie dies mit der Erfahrung übereinstimmt. Die ausgedehntesten und genauesten Versuche über die Absorption von Gasarten durch feste Körper sind noch immer die, welche Theodor von Saussure ¹⁾ im Jahre 1812 veröffentlichte. Derselbe fand, daß geglühte Kohle, die unter Quecksilber abgelöscht wurde, also unter Abschluß der atmosphärischen Luft erkaltete, besonders geeignet war, Gasarten zu absorbiren. Durch Erhitzen und Erkaltenlassen unter Abschluß der Luft werden also die Gasarten und Dämpfe, die die Kohle auf ihrer Oberfläche condensirt hat, entfernt.

1) Gilb. Ann. Bd. 47, 1814, S. 113 bis 183.

Damit stimmen auch die Versuche von Degen ¹⁾ und Faraday ²⁾ über Benetzbarkeit fester Körper überein. Wenn nämlich ein fester Körper Luft auf seiner Oberfläche absorbirt hat, und man bringt einen Wassertropfen herauf, so wird dieser als Kugelsegment auf demselben liegen bleiben, weil die Anziehung der condensirten Lufttheilchen nicht die Cohäsion des Wassers überwiegt. Ist jedoch diese Luftschicht auf irgend eine Weise entfernt worden, so breitet sich der Wassertropfen auf der Oberfläche aus, der Körper wird benetzt. Ist die absorbirte Luftschicht so gering, daß der Wassertropfen sie absorbiren kann, so wird er sich auf dem festen Körper ausbreiten und ihn benetzen. Bei Metalloberflächen, die auf der Einheit der Oberfläche mehr Gas condensirt haben, als z. B. Glas, wird deshalb ein Wassertropfen auch immer eher Kugelgestalt annehmen, als auf Glas, welches leichter benetzbar ist. Der Tropfen bildet nach Waidele ³⁾ ein um so flacheres Kugelsegment, je größer der Absorptionscoëfficient des Wassers für das Gas ist, mit welchem die Oberfläche des festen Körpers bedeckt ist.

So fand Degen, daß unter Wasser frisch gebildete Oberflächen, mit denen also die Luft gar nicht in Berührung gekommen war, immer benetzt wurden; z. B. Schlacken, unter Wasser zerschlagen, wurden stets benetzt.

Derselbe fand ferner, daß Uhrgläser, Platten von Platin und Silber, durch Erhitzen die Eigenschaft erlangten, benetzt zu werden. Noch sicherer, aber umständlicher ist Faraday's Verfahren, die Luftschicht zu entfernen, indem dieser die Oberfläche mit geschmolzenem Kali und concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, mit Wasser diese Stoffe entfernt, und nun die Körper noch glüht.

Es sind diese Erscheinungen in vollem Einklange mit meiner Erklärung, indem durch Erwärmen die Dichtigkeit

1) Pogg. Ann. Bd. 38, 1836, S. 449.

2) *Experim. research.* 588. 633.

3) Pogg. Ann. Bd. 59, 1843, S. 255.

des absorbirten Gases geringer wird, und also weniger Gas, für die Beobachtung scheinbar gar nichts, adhärirt.

Saussure fand auch, daß Kohle, welche Gase absorbirt hatte, unter der Glocke der Luftpumpe dieselben abgab, indem jetzt nicht durch Wärme, sondern durch das Auspumpen der Luft die Dichtigkeit verringert wurde. Kohle, die unter der Glocke der Luftpumpe von ihrer Gasatmosphäre befreit worden war, absorbirte später weniger Gas, als wenn man die Vertreibung durch Erhitzen bewerkstelligt hatte, so daß also Erwärmen ein besseres Mittel ist, die Gasatmosphäre zu entfernen.

Es kann dieser Umstand übrigens auch daher kommen, daß die Kohle Wasser auf ihrer Oberfläche condensirt hatte, da, wie oben gezeigt wurde, Wasser als tropfbar flüssiger Körper mit größerer Kraft, als Luftarten an der Oberfläche des festen Körpers adhärirt, was auch die Versuche von Saussure bestätigen. Durch Erwärmen geht dieß Wasser leichter in Dampf, in den gasförmigen Zustand über, als wenn es bei niedriger Temperatur unter der Glocke der Luftpumpe verdampft, und ist also auch auf ersterem Wege leichter aus der Kohle zu entfernen. Feuchte Kohle absorbirt aber, wie aus Saussure's Versuchen folgt, weniger Gas als trockne. Ich werde auf diesen Umstand noch weiter unten zurückkommen.

Degen fand sogar, daß Platin und Glas, die nicht benetzbar waren, nachdem sie 48^h unter der Glocke der Luftpumpe bei 1^{''} Druck gelegen hatten, nicht benetzbar geworden waren, also ihre Gasatmosphäre noch zum großen Theile behalten hatten. Ebendieß fand statt, wenn das Platin in Wasser lag, welches unter der Glocke der Luftpumpe einige Zeit hindurch im Kochen erhalten wurde. Es rührt dieß wohl davon her, daß das Wasser einen, wenn auch geringen, Druck auf die vom Platin absorbirte Gasmenge ausübte, wie denn nach allen Versuchen die Gasatmosphäre leichter durch Erwärmen, als durch Kochen von Flüssigkeiten entfernt zu werden scheint. Die Temperaturerhöhung ist außerdem auch nicht so groß, welche

die Elasticität des absorbirten Gases vermehrt; so wurde bei Saussure's Versuchen bei 100° noch nicht alles Gas, das Buchsbaumkohle absorbirt hatte, ausgetrieben. Wir werden später noch andere Mittel kennen lernen, die Oberfläche fester Körper von ihrer Gasatmosphäre zu befreien.

Saussure brachte nun die Körper, nachdem sie durch Glühen, oder unter der Luftpumpe von den absorbirten Gasen befreit waren, in ein gemessenes Volumen eines Gases, das über Quecksilber aufgefangen war, und beobachtete die Volumenveränderung. Es ergab sich, daß verschiedene Stoffe verschiedene Gasmengen bei nahe demselben Druck und derselben Temperatur absorbirten. Es hängt dieß größtentheils von der absorbirenden Oberfläche der Körper ab, die ja nicht zu bestimmen ist. Am meisten absorbirte Buchsbaumkohle, deren enge Poren bei demselben äußeren Volumen die größte Oberfläche darbieten. So absorbirten 1 Volumen Buchsbaumkohle und 1 Volumen Meerschaum von Valecas folgende Gasvolumina bei p Druck, und t° C.

	Kohle	Meerschaum
Ammoniak	90 ^{vol}	15
Chlorwasserstoff	85	
Schweflige Säure	65	
Schwefelwasserstoff	55	11,7
Stickoxydul	40	3,75
Kohlensäure	35	5,26
Elaöl	35	3,7
Kohlenoxyd	9,42	1,17
Sauerstoff	9,25	1,49
Stickstoff	7,5	1,60
Wasserstoff	1,75	0,44
	$p = 724^{\text{mm}}$	$p = 730^{\text{mm}}$
	$t = 11^{\circ} - 13^{\circ}$ C.	$t = 15^{\circ}$ C.

Die Absorption war in 24^h bis 36^h beendet, mit Ausnahme des Sauerstoffs, bei welchem die Absorption durch Kohle mehrere Jahre dauert, indem der Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt und diese zurückgehalten wurde. Obwohl die Gase denselben Druck haben, so werden doch

verschiedene Mengen von ihnen absorbirt, und diese Mengen wachsen nicht mit dem specifischen Gewichte der Gase. Man sieht, die leichter condensirbaren Gasarten wie Ammoniak, schweflige Säure u. s. w. wurden leichter, als die permanenten Gase absorbirt, und es giebt diefs einigermaßen einen Anhaltspunkt für die Leichtigkeit, mit welcher eine Gasart in den tropfbar flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Wenn nun aber auch im Allgemeinen für die verschiedenen festen Körper, deren Saussure noch mehrere untersucht hat, die absorbirten Gasmengen dieselbe Reihenfolge, wie bei der Kohle befolgen, so finden doch Unterschiede statt, deren Grund in der Natur des Gases und des festen Körpers wird gesucht werden müssen. Es kann hier leicht, wie beim Sauerstoff und der Kohle, wo die Verbindung freilich langsam vor sich geht, die chemische Affinität wirksam und die Anziehungsfuction der Molecüle eine andere werden, was die Absorptionsverhältnisse bedeutend ändert, und wahrscheinlich wird der Absorptionscoëfficient (die von der Einheit der Oberfläche bei der Einheit des Druckes absorbirte Gasmenge) für jede bestimmte Gasart und jeden festen Körper besonders bestimmt werden müssen, da wir über die Molecularkräfte, von denen die Absorption herrührt, ja gar nichts wissen können. Möglich ist es freilich auch, daß die von Saussure erhaltenen Zahlen eine Correction erfahren, wenn mit den neueren Hilfsmitteln der Wissenschaft diese Versuche wiederholt werden, zumal die Temperatur ganz unberücksichtigt geblieben ist. Die Versuche von Bunsen haben ja ganz ähnliche Verhältnisse für die Absorption der Gasarten durch Flüssigkeiten aufgewiesen, und die Saussure'schen Zahlen ebenfalls modificirt.

Bei feuchter Kohle ist ein Theil der Oberfläche mit einer Wasserschicht bedeckt, ja ein Theil der Poren wird mit Wasser erfüllt seyn, so daß die absorbirende Oberfläche wesentlich verringert wird und an manchen Stellen eine geringere Dichtigkeit, wie vorher hat ¹⁾. Die von

1) Spec. Gew. der Holzkohle nach Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. I, S. 536, = 1,57.

dem kleinen Wasservolumen absorbirten Gasmengen kommen so gut wie gar nicht in Betracht, und es wird also die absorbirte Gasmenge bei feuchter Kohle geringer seyn, wie bei trockener: so absorbirt nach Saussure ein Volumen Buchsbaumkohle

	trocken	feucht.
Kohlensäure	33 ^{vol}	17 ^{vol}
Stickstoff	7,5	6,5
Sauerstoff	9,25	3,25
Wasserstoff	1	0,35

Trockene Buchsbaumkohle, die in 24^h 35^{vol} Kohlensäure absorbirt hatte, gab befeuchtet in 14 Tagen wieder 20^{vol} Kohlensäure ab.

Dadurch erklärt sich auch, dafs während trockene Kohle Jahre hindurch langsam Sauerstoff absorbirt und die gebildete Kohlensäure zurückbehält, bei nasser Kohle 15^{vol} Sauerstoff in 10 Monaten absorbirt wurden, und 14 Monate später war $\frac{1}{3}$ des rückständigen Gasvolumens, in welchem sich die Kohle über Quecksilber befand, in Kohlensäure verwandelt.

Saussure brachte ferner luftfreie Kohle in die Torricellische Leere eines 2^m weiten Barometers, und liefs dann nach und nach Kohlensäure zutreten. Er fand alsdann, dafs von einem Volumen trockene Buchsbaumkohle absorbirt wurden bei 18°,5 C. und dem Druck p

p	Kohlensäure.
734,3 ^{mm}	34,5 ^{vol}
403,8	27,4
260,6	24,5

Reducirt man diese Volumina auf Atmosphärendruck, so verhalten sich die absorbirten Volumina, wie die Cubikwurzeln aus der Dichtigkeit des Gases. August ¹⁾ schließt daraus, dafs diese Relation das Gesetz wäre, nach welchem die absorbirten Gasmengen vom Druck abhingen; doch ist dieß wohl Zufall, denn bei anderen festen Körpern, wie

1) Fischer's Lehrbuch der mechanischen Naturlehre, neu bearbeitet von August, 1837 Bd. I, S. 394.

Meerschäum, mit welchem Saussure ebenfalls Absorptionsversuche bei verschiedenem Druck anstellte, findet diese Relation nicht statt.

Saussure liefs Gasarten von sehr verschiedenen festen Stoffen, auch organischen Gebilden, absorbiren, so von Klebschiefer, Holzasbest, Bergkork, Hydrophan, Quarz von Vauvert, Schwimm-Quarz von St. Ouen, calcinirtem Gyps, mineralischem Lerchenschwamm (Ca C), verschiedenen Holzarten, Leinen, Wolle und Seide. Da aber nicht angegeben ist, wie diese Körper getrocknet waren, da ferner die Gröfse der absorbirenden Oberfläche unbekannt ist, so kann aus den angegebenen Zahlen natürlich auch kein Gesetz gefunden werden. Nur das ergibt sich aus diesen Versuchen, dafs anorganische Stoffe mehr Stickstoff als Wasserstoff, organische mehr Wasserstoff als Stickstoff unter sonst gleichen Verhältnissen absorbiren, dafs also die chemische Affinität hier mitzuwirken scheint.

Es ergab sich ferner, dafs 1^{vol} Buchsbaumkohle, die in festem Zustande 7,25^{vol} atmosphärische Luft absorbirt hatte, zu einem feinen Pulver zerrieben und in ein Glasrohr zwischen Gaze gebracht, so dafs sie dasselbe Volumen wie früher einnahm, jetzt nur noch das dreifache ihres Volumens an atmosphärischer Luft absorbirte. Ich halte diesen Versuch jedoch nicht für beweisend, da während des Pulverisirens die Kohle Wasser aus der Luft angezogen haben wird, und dafs feuchte Kohle weniger Gas absorbirt, als trockene, hat Saussure selbst bewiesen.

Saussure liefs nun auch Gasmenge von festen Körpern absorbiren, und zwar waren die angewandten Gase Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Er fand, dafs die Gegenwart eines Gases das Absorptionsvermögen des festen Körpers für ein anderes Gas erhöhte, ohne dafs beide eine wahrzunehmende Verbindung eingegangen wären. So absorbirte z. B. 1^{vol} Kohle bei Atmosphärendruck und 11° C. 0,75^{vol} Wasserstoff und 7,5^{vol} Sauerstoff aus einem Gasmenge, das aus 1^{vol} Wasserstoff

und 12,95^{vol} Sauerstoff bestand. Nimmt man an, daß jedes Gas, wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist, proportional dem partiaren Druck, unter welchem es steht, absorhirt worden wäre, und proportional dem durch frühere Versuche gefundenen Absorptionscoëfficienten, so würde diese Kohle nur 0,125^{vol} Wasserstoff und 8,586^{vol} Sauerstoff, also bedeutend weniger, absorhirt haben.

Wurde Kohle, die ein bestimmtes Gas absorhirt hatte, in ein anderes gebracht, so gab sie von dem absorbirten Gase ab, und absorbirte von dem anderen. Jedoch standen die absorbirten Gasmengen in keiner gesetzmässigen Beziehung zu einander, so daß die Verhältnisse sehr complicirt zu seyn scheinen, complicirter, wie bei Flüssigkeiten. Das Volumen des Gases welches durch ein anderes ausgetrieben wird, variirt nach Verschiedenheit des Verhältnisses, in welchem beide Gasarten in dem nicht absorbirten Ueberreste vorhanden sind. Die Ausscheidung ist desto vollständiger, in je größerem Ueberschusse das Gas genommen wird, welches dieselbe bewirken soll, jedoch kommt man in verschlossenen Gefäßen nie dahin, ein früher verschlucktes Gas durch ein anderes völlig auszutreiben; immer bleibt eine kleine Menge in der Kohle zurück. Es liegt dieß wohl mit darin, daß die absorbirte Gasmenge ein größeres specifisches Gewicht hat und also schwerer diffundirt.

Da bei einer Verdichtung von Gasarten, wie das pneumatische Feuerzeug zeigt, Wärme frei wird, so wird auch bei der Absorption von Gasarten durch feste Körper, welche mit Verdichtung verbunden ist, Wärme frei werden, wie dieß auch Saussure beobachtet hat, indem ein an die absorbirende Kohle gelegtes Thermometer um 14° C. stieg, als die Kohle Kohlensäure absorhirt. Saussure hat auch bei dem Austreiben von Kohlensäure aus Kohle mit der Luftpumpe ein Fallen des Thermometers um 4° C. beobachtet, doch möchte dieß wohl eher einer Ausdehnung der Thermometerkugel zugeschrieben werden müssen, da das Gas zu langsam aus den Poren entweicht, als daß die

dabei entwickelte Kälte für das Thermometer merkbar werden sollte.

Aus diesen Versuchen folgt also, daß alle festen Körper, sobald sie eine gehörig große Oberfläche besitzen, eine merkliche Menge Gas absorbiren, die mit der Elasticität des Gases abnimmt, und von der Natur des Gases und des festen Körpers abhängt. Im Allgemeinen werden aber die leichter condensirbaren Gase in größerer Menge absorbirt, und die Dämpfe tropfbar flüssiger Körper immer eher, als Gasarten.

Man könnte aus diesen Versuchen nun schließen, daß die oben ausgesprochene Ansicht, die absorbirte Gasmenge nähme mit der Dichtigkeit des festen Körpers zu, falsch wäre, zumal durch Versuche von Degen bekannt ist, daß die von 8^{gr} Platinschwamm in 2 Tagen absorbirte trockene Luft kaum 1^{mgr} wog, also noch nicht 1 CC. betrug, während doch nach Saussure 1^{vol} Kohle, deren spec. Gewicht so bedeutend geringer ist, 7^{vol} absorbirte. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Oberfläche der Kohle sehr bedeutend größer ist, als die des Platinschwammes, denn beim Verkohlen der organischen Substanz wird nicht nur die Oberfläche der kleinen Canäle bloßgelegt, sondern es werden sogar die entweichenden Zersetzungsproducte außerdem noch neue Canäle schaffen. Hat Kohle wenig Oberfläche, z. B. ist sie aus Kork gebrannt, oder durch Verkohlen von Oel erhalten, so absorbirt sie nach Saussure's Versuchen ebenfalls ganz unmerklich Gas.

Dazu kommt, daß zu dem Absorptionsvermögen der Kohle wesentlich die Salze beitragen, welche in derselben enthalten sind und ein größeres specifisches Gewicht haben. So hat z. B. Stenhouse ¹⁾ gezeigt, daß die Kohle durch Zusatz von Thonerde bedeutend an Entfärbungsvermögen gewinnt, und daß besonders die Thierkohle wegen des großen Gehalts an phosphorsaurer Kalkerde entfärbend wirkt. Sind es hier nun auch tropfbarflüssige Körper und suspendirte feste Theilchen, die an der Oberfläche der

1) Liebig Ann. Bd. CI, S. 243.

Kohle haften bleiben, so beruhen die Vorgänge doch auf ganz ähnlichen Molecularkräften, wie die bei der Absorption von Gasarten durch Kohle.

Im Allgemeinen ist auch die von der Einheit der Oberfläche, etwa einem Quadratcentim., absorbirte Gasmenge sehr gering, so dafs die Oberfläche von viel gröfserem Einflufs als die Natur der Substanz des festen Körpers ist. Die genauesten Versuche, die hierüber Aufklärung geben, rühren von Magnus¹⁾ her, welcher für die Ausdehnung der schwefligen Säure zwischen 0° und 100° die Zahlen

$$0,3822 \qquad 0,3896$$

fand, je nachdem der Raum, welcher das Gas enthielt, eine kleine oder grofse Oberfläche hatte. Es war durch Glasstäbe, welche in das die schweflige Säure enthaltende Gefäfs gebracht worden waren, die Oberfläche vergrößert worden, so dafs für dasselbe Quantum Luft die Oberfläche in dem einen zu der in dem anderen Falle sich wie 1:36 verhielt.

Nimmt man die Verdichtung der schwefligen Säure bei 100° auf der Oberfläche des Glases = 0 an, so folgte für die Einheit der glatten Glasoberfläche bei 0° eine Verdichtung um 0,0008 der kubischen Einheit. Da aber bei 100° die Verdichtung nicht 0 ist, so würde sich in Wirklichkeit diese Zahl noch etwas gröfser ergeben. 7^{er} Platinschwamm statt der Glasstäbe, deren Oberfläche beiläufig 196704 □ Millim. betrug, in die Glasröhre gebracht, bewirkten eine etwas stärkere Verdichtung, und es hatte der Platinschwamm etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens an schwefliger Säure bei 0° absorbirt. Da nun Buchsbaumkohle 65^{vol} schweflige Säure nach Saussure absorbirt, so würde, wenn die Einheit der Oberfläche des Glases und der Kohle dieselbe Gasmenge condensirte, und 4^{er} Platinschwamm 1 CC. Raum einnehmen, daraus für 1 CC. Buchsbaumkohle eine Oberfläche von über 22 Millionen □ Millim. folgen; und diese Zahl würde noch gröfser werden, wenn die Verdichtung

1) Pogg. Ann. 1853 Bd. 89, S. 604.

der schwefligen Säure proportional der Dichtigkeit des festen Körpers stattfindet.

Ein $\square^{\text{cm}}$ Glasoberfläche würde darnach etwa 0,00000296 CC. schweflige Säure bei 0° und $0^{\text{m}},76$ Druck absorbiren.

Uebrigens folgt aus diesen Versuchen von Magnus, dafs auf die Bestimmung der Ausdehnung der Gase durch die Temperatur diese Condensation nicht fehlerhaft eingewirkt hat.

Es soll jedoch gar nicht geläugnet werden, dafs unter Umständen bei verschiedenen Stoffen der specifisch leichtere Körper mehr Gas absorbirt bei sonst gleichen Verhältnissen, weil ja, wie schon oben bemerkt wurde, die chemische Verwandtschaft mit ins Spiel kommen kann. Fällt diese aber fort, so absorbirt der dichtere Körper mehr Gas.

So beobachtete Biewend ¹⁾ in Clausthal, dafs 2 Kügelchen aus reinem Golde, die vor dem Löthrohre geschmolzen waren und $\frac{1}{2}$ bis 1^{mm} Durchmesser hatten, an einander haften blieben, wenn man eines davon mit der Pincette hoch hob, und dafs ein kurzer Stofs mit der Hand nöthig war, um sie zu trennen. Bei Silber war dies nicht wahrnehmbar, wohl aber zeigten noch Legirungen von Gold und Silber von 50 Proc. Goldgehalt und darüber dasselbe Verhalten. Durch längeres Liegen an der Luft verlor sich diese Eigenschaft an einander zu haften.

Es rührte dies davon her, dafs das Gold mit reiner Oberfläche sehr stark den Wasserdampf aus der Luft condensirte, dieser natürlich tropfbar flüssig wurde, und nun die beiden Goldkügelchen, wie 2 nasse Quecksilbertropfen an einander haften. Bei Metallen von geringerem specifischen Gewichte, wie Silber, wurde nicht genug Wasser condensirt, als dafs die Kugeln dadurch noch an einander gehaftet hätten. Wenn aber durch längeres Liegen an der Luft der Wasserdampf durch Diffusion theilweise verdrängt war, wenn die Goldkügelchen eine Luftatmosphäre hatten, so war die condensirte Wassermenge sehr gering und aufer-

1) Diese Ann. Bd. 56, S. 164.

dem zerriss die Luftschicht, mit welcher das Wasser an dem Metall haftete, sehr leicht, so dafs die Kügelchen sich nicht mehr gegenseitig trugen.

Wie verschieden sich Metalle mit reiner Oberfläche und solche, die eine Atmosphäre von Gas verdichtet haben, bei der Absorption des Wasserdampfes und der Dämpfe überhaupt verhalten, geht aus den Versuchen von Waidele ¹⁾ hervor, die dieser zur Erklärung der Moser'schen Bilder anstellte. Moser ²⁾ hat nämlich gefunden, dafs wenn man irgend einen geschnittenen Stein, einen Metallstempel oder sonst einen beliebigen Körper auf eine Platte legt, die aus irgend welchem Stoffe bestehen kann, und man entfernt nachher den heraufgelegten Körper, so wird auf der Unterlage nach einiger Zeit durch Einwirkung von Dämpfen, die sich an den verschiedenen Stellen der Unterlage verschieden condensiren, ein Bild des geschnittenen Steines, des Stempels u. s. w. sichtbar.

Waidele hat nun gezeigt, dafs diese Bilder von einer Aenderung der Gasatmosphäre der Körper herrührten. Er entfernte die von einer Silberplatte absorbirte Luftatmosphäre dadurch, dafs er sie mit frisch geglühtem Tripel polirte, also mit einem Körper von sehr grofser Oberfläche zusammenbrachte, der deshalb, obwohl er geringeres specifisches Gewicht als das Silber hatte, die Luftschicht absorbirte und fortnahm. Wurde die Platte mit Tripel, der längere Zeit an trockener Luft gelegen hatte, in Berührung gebracht, so wurde ihr dadurch, wenn sie rein war, d. h. keine Gasatmosphäre hatte, noch eine solche zugeführt, denn ein Körper absorbirt, wie wir aus Saussure's Versuchen gesehen haben, um so mehr, je gröfsere Dichtigkeit das Gas hat, mit dem er zusammengebracht wird. Es wird dann auch eine längere Zeit vergehen, bis er durch Liegen an verdünnter Luft die Atmosphäre wieder verloren hat.

Eine reine, mit frisch geglühtem Tripel geputzte Silberplatte zeigte beim Behauchen eine blaue Farbe des con-

1) Pogg. Ann. 1843 Bd. 59, S. 255.

2) Pogg. Ann. Bd. 56, S. 177 und Bd. 57, S. 1.

densirten Wassers, eine solche, deren Oberfläche eine Gasschicht absorhirt hatte, dagegen eine bräunliche Färbung. Ob diese Farbe auf der verschiedenen Reflexion des Lichts an der Gränze von Wasser und Gasschicht und an der Gränze von Wasser und Silber beruht, oder ob die verschiedene Dicke der condensirten Wasserschicht, wie bei den Farben dünner Blättchen, die verschiedenartige Färbung hervorruft, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist es ein Mittel zu unterscheiden ob eine Silberplatte mit frisch geglühtem Tripel oder solchem polirt worden, der längere Zeit an der Luft gelegen hat.

Eine blaue Färbung des condensirten Wasserdampfes zeigende Silberplatte zeigt nach einigen Stunden schon eine ins bräunliche spielende Färbung.

Bestäubt man eine reine Silberplatte, worunter ich jetzt immer eine solche verstehen will, die blaue Färbung des condensirten Wasserdampfes zeigt, mit frisch geglühtem Tripel, und kehrt diesen mit reiner Baumwolle ab, so zeigt sie blaue Färbung, verfährt man mit an der Luft gelegenen Tripel ebenso, so zeigt sie braune Färbung.

Noch auffallender wird dies, und die Silberplatte nimmt noch schneller eine Gasatmosphäre an, wenn man eine dichtere Gasatmosphäre mit ihr in Berührung bringt, also Körper anwendet, die, wie Kohle und fein vertheilte Metalle, in hohem Grade Absorptionsvermögen für Gase besitzen.

Waidele glühte Kohlenpulver in einem Platintiegel und liefs den Tiegel auf einer kalten Eisenplatte, um das Erkalten zu beschleunigen, erkalten. Dann wurde eine zweite Portion Kohlenpulver in einem Strome von Kohlensäure erkalten gelassen, und eine Daguerre'sche Platte (also eine mit Silber plattirte Kupferplatte) zur Hälfte mit der ersten, zur Hälfte mit der anderen Portion Kohlenpulver bestäubt. Wurde nun nach 1 oder 2 Minuten mit reiner Baumwolle das Kohlenpulver abgekehrt, so zeigte die erste Hälfte blaue, die zweite braune Färbung beim Behauchen. Ebenso verhält es sich, wenn man das Kohlenpulver mit einer Atmosphäre von Ammoniak statt Kohlensäure versieht.

Bringt man eine, auf diese Weise zur Hälfte mit einer Gasatmosphäre versehene Daguerre'sche Platte in Quecksilberdampf, so condensirt sich das Quecksilber nur auf der Seite, wo das frisch geglühte Kohlenpulver lag, wo also die Quecksilberdämpfe nicht erst die Gasschicht zu durchbrechen haben oder durch dieselbe diffundiren müssen.

Versieht man eine Platte auf die angegebene Weise mit einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Ammoniak, legt dann eine kleine flache Scheibe frisch geglühter Buchsbaumkohle darauf, entfernt diese nach ein paar Sekunden und behaucht die Platte, so zeigt sich an der Stelle, wo sie mit der Kohle in Berührung war, blaue Färbung, an den übrigen Stellen bräunliche Färbung des condensirten Wasserdampfes.

Versieht man eine Platte mit einer Atmosphäre von Wasserstoff und führt ein Stück Platinschwamm unter leichter Berührung über die Platte, so zeigt die Bahn beim Behauchen blaue Färbung auf braunem Grunde, ebenso, wie sich Quecksilberdämpfe vorzugsweise auf der Bahn condensiren.

Es ist das in voller Uebereinstimmung mit Versuchen von Degen, bei denen die Benetzbarkeit der Platten als Kriterium einer absorbirten Gasschicht dienen kann. Dieser fand, dafs benetzbaren, also mit keiner Gasatmosphäre behafteten, Körpern durch Reiben mit Leinwand, Papier u. s. w. die Benetzbarkeit genommen wurde, indem jetzt die Körper mit einer auf der großen Oberfläche der organischen Substanz condensirten Gasschicht zusammenkamen, und so eine Atmosphäre absorbirten, die die Benetzbarkeit verhinderte.

Durch Erwärmen, Putzen mit einer Bürste und Alkohol läßt sich ein Stahlstempel von den absorbirten Gasen befreien, und durch Liegen an der Luft, oder in Kohlenpulver kann er mit einer Gasatmosphäre versehen werden. Wird ein mit Kohlensäure überzogener Stahlstempel zehn Minuten auf eine reine Silberplatte gesetzt, und man läßt auf diese dann Quecksilberdämpfe wirken, so schlagen sich die Dämpfe nur an den Stellen nieder, die den Stempel nicht berührten.

Setzt man einen reinen Stempel auf eine mit einer Gasatmosphäre versehene Platte, so wird sich nach einiger Zeit das Quecksilber an den Berührungstellen stärker condensiren.

Ein reiner Stempel auf eine reine Platte gesetzt, giebt so gut, wie kein Bild, d. h. die Quecksilberdämpfe werden gleichmäfsig condensirt. Dasselbe findet statt, wenn ein mit Kohlensäure bekleideter Stempel auf eine mit Kohlensäure bekleidete Silberplatte gelegt wird.

Man kann mit Quecksilber deshalb die Unterschiede besser zeigen, wie mit Wasser, weil letzteres leichter verdampft, während das Quecksilber an dem Silber haftet und ferner, weil der dichtere Quecksilberdampf schwerer als der leichtere Wasserdampf mit der Gasatmosphäre diffundirt.

Waidele legte ferner einen mit einer Kohlensäure-Atmosphäre versehenen Stempel nach einander auf sechs frisch präparirte Platten; auf die ersten beiden 30 Minuten, auf die dritte und vierte 1 Stunde, und auf die fünfte und sechste 2 Stunden. Nach dem Abnehmen des Stempels wurden die Platten immer sofort den Quecksilberdämpfen ausgesetzt, und es zeigten dann die ersten drei Platten mit abnehmender Schärfe ein Bild des Stempels, die vierte Platte beim Behauchen nur eine schwache Spur, die fünfte und sechste gar nichts.

Es ist wohl keine Frage, dafs auf diese Weise sich alle Moser'schen Bilder erklären lassen, die dieser nach der Berührung der verschiedenartigsten Stoffe auf ganz heterogenen Körpern hervorbrachte. Wenn Moser bei seinen Bildern keine Gesetzmäfsigkeit gefunden hat, so kann das gar nicht verwundern, da er ja die Gasatmosphäre diesen Körpern nicht absichtlich mittheilte, sondern dieselben benutzte, wie er sie gerade fand. Das geht aber aus Moser's Versuchen hervor, dafs die verschiedenartigsten Stoffe, Metalle, Steine, organische Gebilde, kurz alle Körper die Eigenschaft haben, Gasarten zu absorbiren, und dafs die absorbirte Gasschicht sogar eine gewisse Dicke haben mufs, da die Bilder noch entstehen, wenn der Stempel und die

Platte sich nicht berühren, sondern durch zwei an der Seite untergelegte Glimmerblättchen in gewissem Abstand von einander gehalten werden.

Die Dicke der absorbirten Gasschicht braucht aber nicht so dick, wie die Glimmerblättchen zu seyn, denn es werden natürlich die Gasatmosphären an den Stellen schneller diffundiren, wo der Weg, den sie zurückzulegen haben, der kürzere ist. Es kann das auf die Schärfe der Bilder von Einfluß seyn, jedoch fehlen darüber genauere Angaben.

Versieht man eine Platte mit einer an verschiedenen Stellen verschiedenen Gasatmosphäre, indem man ein Moser'sches Bild darauf erzeugt, so kann man, wie Fizeau¹⁾ gezeigt hat, durch Auflegen dieser Platte auf eine zweite das Bild auch auf dieser erzeugen, was also ebenfalls durch verschiedene Condensation der Dämpfe auf Stellen mit verschiedener Gasatmosphäre leicht erklärt werden kann, indem auch Körper mit verhältnißmäßig kleiner Oberfläche die absorbirten Gasatmosphären übertragen.

Ein anderer Beweis, daß dem Silber durch Poliren mit frisch geglühtem Tripel seine Gasatmosphäre genommen wird, liegt darin, daß ein Wassertropfen, der über solche Platte hingeführt wird, desto leichter darauf zerfließt, je reiner dieselbe ist, während er über eine andere Silberplatte, welche ihre Gasatmosphäre noch hat, wie über eine fettige Fläche hingleitet.

Führt man einen an einem Glasstabe hängenden Wassertropfen über eine an der Luft gelegene Daguerresche Platte, die also mit einer Gasatmosphäre versehen ist, so findet ein Austausch der Atmosphären statt; der Wassertropfen theilt der Platte an den Berührungsstellen Wasserdampf mit, so wie die Atmosphäre der Platte zum großen Theile von dem Wassertropfen absorbirt wird, und dadurch entsteht eine Veränderung in der Condensirung der Dämpfe.

Behaucht man also eine Silberplatte, über welche ein Wassertropfen auf diese Weise hingeführt worden ist, so

1) Pogg. Ann. Bd. 58, S. 594.

entsteht, wie Moser gezeigt hat, ein Bild dieser Züge. Ein ganz analoger Versuch ist der von Waidele mit dem Platinschwamme, welcher Wasserstoff absorbiert hatte.

Moser hat ferner gezeigt, dafs, wenn man auf eine Platte, z. B. von Metall, haucht und der Hauch an einigen Stellen durch heraufgelegtes Papier abgehalten wird, sich dann bei darauf folgendem Behauchen der Wasserdampf anders an den einmal als an den zweimal vom Hauche getroffenen Stellen niederschlägt.

Diese Versuche gelingen aber nach Waidele niemals so vollkommen auf einer nach der Martin'schen Methode gereinigten Daguerre'schen Platte, als auf einer solchen, welche noch eine Gasatmosphäre besitzt. Martin putzt nämlich die Platten mit Weingeist, destillirtem Wasser, präparirten Schaafknochen und einem weichen Rehleder, das zuvor in Schwefeläther gereinigt worden, durch welches Verfahren also die Gasatmosphäre entfernt wird.

Wie nun bei den Versuchen von Saussure Wasserdampf eine grofse Quantität Gas von der absorbirenden Oberfläche der Kohle entfernt, so werden auch hier die Stellen, welche der Hauch trifft, weniger Gas absorbiert haben als die andern, und dann schlägt sich der Wasserdampf auf den Stellen mit verschiedener Gasatmosphäre verschieden nieder. Setzt man statt des zweiten Anhauchens die Platte Wasserdämpfen von sehr geringer Spannkraft längere Zeit hindurch aus, so wird die Wirkung des ersten Anhauchens nach und nach ausgeglichen, und man kann dann durch den stärksten Hauch keine Spur eines Bildes hervorbringen. Wie Wasserdampf wirkt auch Quecksilberdampf.

Die Atmosphäre absorbirter Gase setzt der Einwirkung der Joddämpfe, wenn man eine Daguerre'sche Platte jodirt, ein Hindernifs entgegen, denn der mit einer solchen versehene Theil der Platte überzieht sich weniger als der andere mit Jodsilber. Die Empfindlichkeit des Jodsilbers gegen das Licht, wenn man eine jodirte Platte in die *camera obscura* bringt, wird bei gleicher Färbung der Platte

durch die Atmosphäre absorbirter Gase bedingt. Waidele präparirte drei Platten gleich sorgfältig, die erste wurde mit einer Atmosphäre von Kohlensäure, die zweite mit einer solchen von Wasserstoff versehen, die dritte Platte rein gelassen, alle drei bis zu einer gleichmäßigen goldgelben Farbe jodirt, und bei gleichmäßiger Beleuchtung nach einander der Wirkung des Lichtes in der *camera obscura* ausgesetzt. Wenn dann z. B. 10 Minuten zur Erzeugung eines kräftigen Bildes für die reine Platte hinreichen, so sind bei der mit Wasserstoff versehenen Platte blofs 5, bei der mit Kohlensäure versehenen 20' nöthig.

Es kann diese Thatsache nicht befremden, da durch die neuesten Untersuchungen von Bunsen und Roscoe¹⁾ gezeigt worden ist, wie sehr die chemische Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff durch die Gegenwart von fast unmerklichen Spuren fremder Stoffe modificirt wird, und wie ein gewisser Gehalt an Sauerstoff die Wirkung verstärkt, ein geringerer oder gröfserer Gehalt desselben Gases die Wirkung schwächt.

Dieselbe Eigenschaft wie der Wasserstoff, die Zersetzbarkeit des Jodsilbers zu erhöhen, haben ja auch, wie Moser gezeigt hat, fette Oele, Aetherdampf und dergl., so dafs die Gasarten ein analoges Verhalten mit diesen Stoffen zeigen.

Durch die chemische Wirkung des Lichtes in der *camera obscura* scheint metallisches Silber in fein vertheiltem Zustande ausgeschieden zu werden, welches also die Eigenschaft, Gase und Dämpfe zu absorbiren in hohem Grade besitzt. Je reiner nun eine Daguerre'sche Platte präparirt ist, desto kräftiger kann, nachdem dieselbe in der *camera obscura* gewesen ist, der Quecksilberdampf auf sie einwirken, ohne der Schönheit des Bildes zu schaden, da dann die Wirkung des Quecksilberdampfes nicht durch die Gasatmosphäre modificirt wird, durch die er sonst diffundiren mufs, und die nicht so scharf begränzt ist, wie die Stellen, wo das Jodsilber zersetzt ist.

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 43.

Daguerre ¹⁾ führt ferner an, daß Wasserdampf von jodirten Platten schwerer, als von reinem Silber condensirt wird, und bei Moser's Versuchen erschienen auf einer jodirten Platte, auf welcher eine gravirte Messingplatte, eine Silberplatte und ein geschnittener Stein gestanden hatten, in der Sonne die Bilder der metallischen Körper zuerst. Es spricht dieß also ebenfalls dafür, daß dichtere Körper mehr Gas absorbiren.

Die sogenannten Wärmebilder, die auch Moser zuerst gefunden hat, rühren nicht allein von der Absorption der Gasarten durch die Oberfläche fester Körper her, sondern auch von der verschiedenen Fähigkeit der angewandten Stoffe, die Wärme zu leiten, so daß ich dieselben hier übergehe.

Eine andere Art und Weise die Absorption von Gasarten durch feste Körper sichtbar zu machen, besteht darin, daß man Flüssigkeiten in Gefäßen sieden läßt, die mit der Luft längere Zeit in Berührung waren. War der Boden des Gefäßes theilweise mit Luft, theilweise mit der Flüssigkeit längere Zeit in Berührung, so werden zuerst Luftblasen an den Stellen der Gefäßwand entweichen, die mit der Luft in Berührung waren, und dann werden sich auch die Dampfblasen vorzugsweise an diesen Stellen der Gefäßwand bilden. War keine Stelle der Gefäßwand mit der Luft in Berührung, hat die Absorption der Flüssigkeit alle von der Gefäßwand absorbirte Luft entfernt, so stößt die kochende Flüssigkeit, wie man zu sagen pflegt, die Dampfbildung geht schwieriger von statten, und die Temperatur steigt über den normalen Siedepunkt der Flüssigkeit. Durch Hineinwerfen von Körpern mit großer Oberfläche, welche Luft auf ihrer Oberfläche condensirt haben, kann dieß Stoßen verringert werden. Warum die Gegenwart von Luft auf der Oberfläche fester Körper, die die Gefäßwände berühren oder bilden, die Dampfbildung erleichtert, mag hier unerörtert bleiben. Die Thatsache ge-

1) *Compt. rend. XVI, p. 588.*

nügt und läßt auf die von festen Körpern absorbirten Gas-
mengen schließen.

Wir besitzen von Marcet ¹⁾ eine grössere Arbeit über diesen Gegenstand, und daraus geht hervor, daß Wasser in Metallgefäßen weniger stößt und bei niedrigerer Temperatur kocht, als in Glasgefäßen, so daß also erstere mehr Luft auf ihrer Oberfläche condensirt haben. Durch Vergrößern der Oberfläche, z. B. Hineinwerfen von Pulver, wird die Temperatur des Wassers erniedrigt, und zwar waren Eisenfeilspähne wirksamer als Glaspulver.

Wurde der Glaskolben, in welchem das Kochen geschah, bis 300° oder 400° erwärmt, oder mit heißer concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge behandelt, und diese Substanzen dann mit destillirtem Wasser durch Ausspülen entfernt, so war das Stößen besonders heftig, und die Temperatur des kochenden Wassers besonders hoch, sie stieg bis 104° und darüber. Durch Einschütten von Eisenfeilicht sank die Temperatur wieder auf 100°.

Man sieht also, daß die Operationen, welche die an der Gefäßwand adhärende Luftschicht entfernen, das Stößen vermehren und die Siedetemperatur erhöhen.

War die Oberfläche des Glasgefäßes rauh, so betrug die Siedetemperatur des Wassers manchmal 100°; bei Glasgefäßen mit glatter Oberfläche niemals weniger als 101°, weil dann die von der Glasoberfläche absorbirte Luftschicht geringer war.

Marcet führt auch an, daß in Gefäßen, deren Wandung mit Gummilack oder geschmolzenen Schwefelblumen überzogen gewesen, das Sieden leicht und bei niedriger Temperatur, öfter ein wenig unter 100°, von statten gegangen wäre. Es kann bei dem Schmelzen leicht eine Oxydation des Gummilacks oder des Schwefels stattgefunden haben, wodurch die gasförmigen Zersetzungsproducte sich dann auf der Oberfläche der festen Körper angesammelt, und so das Sieden erleichtert haben.

1) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 218.

Andere Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, zeigten ein ganz analoges Verhalten beim Kochen, wie das Wasser, so dafs also die Leichtigkeit, mit der sich an der Oberfläche fester Körper Dampfblasen bilden, ebenfalls auf die Menge absorbirten Gases schliessen läfst, und das Gesetz bestätigt, dafs die absorbirte Gasmenge mit der Oberfläche und der Dichtigkeit der festen Körper zunimmt.

Auf dem Vermögen, Gase an der Oberfläche zu verdichten und dadurch eine Temperaturerhöhung hervorzu- bringen, beruht nun ferner die Eigenschaft des Platins Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser zu verbinden. Es geschieht dies um so leichter, je reiner die Oberfläche des Platins ist, wie Faraday gezeigt hat, indem dann die Gasarten Sauerstoff und Wasserstoff mit dem Platin in Berührung kommen, also die 'gröfste Verdichtung erleiden. Ist die verdichtete Menge Knallgas und folglich die entwickelte Wärmemenge grofs genug, so pflanzt sich die Entzündung durch die ganze Gasmasse fort, das Knallgas explodirt.

Nach Gmelin ¹⁾ bewirken die Metalle in folgender Reihenfolge am leichtesten die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur: Iridium, Platin, Palladium, Gold wenig, Silber noch weniger, Kobalt und Nickel bei 300°, Kupfer und Eisen erst bei der Siedetemperatur des Quecksilbers, so dafs mit Ausnahme des Palladiums ²⁾ die Metalle mit grofsem specifischen Gewichte wieder die stärkere Wirkung, die gröfsere Verdichtung bewirken.

Platinschwamm hat die Fähigkeit das Knallgas zu entzünden, desto mehr, je poröser er ist; durch Glühen, wodurch er zusammensintert, büfst er an dieser Fähigkeit ein, und verliert sie schneller in feuchter als in trockner Luft, weil Wasserdampf leichter absorbirt wird, als Gasarten.

1) Gmelin, Handbuch der Chemie I, S. 506.

2) Spec. Gewicht von Pt = 21,5, Pa = 11, Au = 19,3, Ag = 10,47
Co = 7,812, Ni = 8,279, Cu = 8,88 — 7,79; Fe = 7,79 — 7,207.
Ir = 18,6, natürliches Ir = 23,46.

Durch Glühen erhält er die verlorene Eigenschaft wieder, indem dadurch die absorbirten Gase entfernt werden.

Durch die Verdichtung der Gase und die damit verbundene Wärmeentwicklung erklärt sich ferner die von Magnus ¹⁾ beobachtete Eigenschaft fein vertheilter Metalle wie Kobalt, Nickel und Eisen sich an der Luft zu entzünden. Je geringer die Temperatur bei der Reduction der Oxyde durch Wasserstoff ist, desto größer ist die Oberfläche der metallischen Pulver, desto leichter entzünden sie sich. Werden sie in eine Atmosphäre von Kohlensäure gebracht, so geht die Entzündlichkeit verloren, weil dann die Metalle eine größere Gasmenge von der Kohlensäure, als von dem specifisch leichteren Wasserstoff absorbiren, und die erstere nicht so leicht, wie der letztere mit der atmosphärischen Luft diffundiren kann. Natürlich ist die leichte Oxydirbarkeit des Metalles dabei auch von Einfluss, so daß fein vertheiltes Kupfer sich nicht entzündet, sondern sich nur allmählig an der Luft oxydirt.

Eine andere Art und Weise als die bisher erwähnten, die an festen Körpern adhärende Luftschicht zu entfernen, giebt die Elektrizität an die Hand. Faraday hat gezeigt, daß Platinplatten, denen die Fähigkeit fehlt, Knallgas zu entzünden, nicht bloß durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser dieselbe erhalten, sondern auch dadurch, daß man sie längere Zeit als Elektroden in einem Voltameter benutzt, also längere Zeit Elektrizität durch sie hindurchfließen läßt.

Bei Körpern, die die Elektrizität schlecht leiten und bei Isolatoren muß man Elektrizität von größerer Spannung anwenden, um die adhärende Luftschicht zu entfernen. So hat Riefs ²⁾ gezeigt, daß ein Glimmerblatt mit frischer Spaltungsfläche den Wasserdampf zusammenhängend condensirt, und benetzbar ist, während ein altes Glimmerblatt, welches Luft auf seiner Oberfläche verdichtet hat, im Hauche matt beschlägt. Ein frisches Glimmerblatt isolirt deshalb auch

1) Pogg. Ann. Bd. III, S. 81.

2) Riefs, Lehre von der Reibungselektrizität Bd. II, S. 219.

schlecht, weil es mit großer Begierde Wasserdampf aus der Luft anzieht und die dadurch entstehende Wasserschicht die Elektrizität ableitet. Nach wenigen Stunden ist aber dasselbe schon mit einer Luftschicht bekleidet, der Wasserdampf schlägt sich in einzelnen Tröpfchen nieder, die Benetzbarkeit ist verloren gegangen, und die Elektrizität wird von der Oberfläche weniger gut geleitet.

Läfst man nun einen elektrischen Funken über ein altes Glimmerblatt schlagen, so zeigt sich die Bahn desselben beim Behauchen blank auf mattem Grunde, diese Stellen sind leitend geworden, und an ihnen hat also der elektrische Funken die Lufttheilchen losgerissen, ähnlich wie im Großen der Blitz die Luft in Bewegung setzt.

Auf mit Gold und Silber plattirten Kupferplatten und Pechflächen erschien die Funkenbahn ebenfalls blank auf mattem Grunde. Auf frisch gespaltenen Glimmerplatten erhält man kein Bild der Funkenbahn, oder ein mattes auf blankem Grunde. Es rührt dies daher, daß zuweilen der Funken Theilchen der Glimmerplatte losreißt, dann an diesen Stellen die Oberfläche rauh wird und so noch nach Jahren die Funkenbahn erkennbar bleibt.

Die von Karsten ¹⁾ erfundenen Hauchbilder beruhen ebenfalls auf dem Losreißen der absorbirten Gasschicht an den Stellen, wo die meiste Elektrizität übergang. Legt man nämlich auf eine zur Erde abgeleitete Metallplatte eine Glas- oder Glimmerplatte, und auf diese eine Münze oder einen geschnittenen Metallstempel, elektrisirt dann diese Münze und behaucht nach dem Entfernen derselben die Glas- und die Metallplatte, so sieht man auf beiden ein Bild der Münze. Nach Riefs ²⁾ giebt Platin leichter als Silber diese Hauchbilder, was wieder ein Beweis dafür ist, daß jenes mehr Luft als dieses auf der Oberfläche verdichtet.

Auf Platin, dessen Gasschicht durch Glühen, concentrirte heiße Schwefelsäure und Wasser entfernt worden, entsteht kein elektrisches Hauchbild. Daß das Hauchbild entsteht

1) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 492 und Bd. 60, S. 1.

2) Riefs, Reibungselektrizität Bd. II, S. 229.

und bestehen bleibt, wenn mit einer Flamme die isolirende Platte bestrichen und von Elektrizität befreit worden ist, beweist, daß die Verbrennungsproducte der Flamme es nicht afficiren, was mit der angegebenen Erklärung vollkommen übereinstimmt. Die Temperatur ist dabei nicht nachtheilig wegen der kurzen Zeit, welche die Flamme wirkt.

Wenn man auf einer Metallplatte, die ein Hauchbild zeigt, Metalle auf galvanischem Wege sich niederschlagen läßt, so wird sich auf den von der absorbirten Gasschicht am meisten befreiten Stellen vorzugsweise das Metall absetzen, weil hier wegen des geringeren Widerstandes die größere Stromintensität herrscht. Man kann also durch dieses Mittel die Hauchbilder fixiren.

Ferner rühren die elektrischen Ströme, welche entstehen, wenn zwei homogene Metalle, von denen das eine benetzt, das andere trocken ist, in destillirtes Wasser getaucht werden, von der Luftschicht her, welche das trockene Metall auf seiner Oberfläche absorbirt hat. Aus den Beobachtungen von Schröder ¹⁾ folgt, daß diese Ströme sehr schnell verschwinden, da die Luftschicht bald von dem Wasser absorbirt wird, und daß immer das trockene Metall gegen das benetzte sich positiv verhält, ähnlich, wie fast in der ganzen elektrischen Spannungsreihe der Metalle das specifisch leichtere Metall positiv gegen das specifisch schwerere ist.

Wenn man nun statt homogener Metalle zwei heterogene z. B. Platin und Eisen mit einander vergleicht, so kann man einmal das Platin und einmal das Eisen trocken lassen, und da zeigt sich dann, daß die Wirkung auf die Multiplicatornadel größer im ersten Falle ist, wo das Platin später eingetaucht wird, weil dieses mehr Luft auf der Einheit der Oberfläche condensirt, der elektrische Strom also länger anhält. Ebenso verhält sich Kupfer gegen Platin, doch ist hier der Strom schwächer, so daß also dies wieder dafür

1) Pogg. Ann. Bd. 54, S. 57.

spricht, daß das dichtere Metall eine größere Luftmenge auf seiner Oberfläche verdichtet.

Schließlich will ich noch darauf aufmerksam machen, wie die von Wiedemann ¹⁾ entdeckte Erscheinung, daß die Elektrizität auf der Oberfläche der Krystalle sich in verschiedener Richtung verschieden fortpflanzt, mit meiner Ansicht von der Oberflächenänderung in Zusammenhang steht. Dieser beobachtete nämlich, daß wenn man aus dem Knopf einer geladenen Leidener Flasche, deren äußere Belegung ableitend berührt ist, in eine senkrecht auf einer horizontalen Krystallplatte befestigte Nähnadel Funken schlagen läßt, und die Krystallplatte war vorher mit Bärlappsaamen bestreut worden, daß dann dieser Staub um die Nadel herum entfernt wurde. Der von Staub freie Raum war eine Ellipse und zwar lag die große Axe der Ellipse bei optisch negativen Krystallen parallel der krystallographischen Hauptaxe, bei optisch positiven Krystallen (mit Ausnahme des Feldspaths) senkrecht darauf.

Bei optisch negativen oder repulsiven Krystallen ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des extraordinären Strahles nach der Undulationstheorie in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe am kleinsten, bei den optisch positiven oder attractiven Krystallen in dieser Richtung am größten. Nimmt man nun an, daß der Krystall in der Richtung der kleineren Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes die größere Dichtigkeit hat, so würde die große Axe der von Wiedemann beobachteten Ellipse immer parallel mit der Richtung seyn, in welcher die Dichtigkeit im Krystall die größere ist, und wenn nun der Krystall auch mehr Wasserdampf aus der Atmosphäre in dieser Richtung condensirt, so würde daraus einfach die bessere Leitungsfähigkeit der Oberfläche für Elektrizität in dieser Richtung folgen.

Freilich zeigte eine mit Collodium bedeckte Gypsplatte dieselbe Erscheinung, jedoch hält Wiedemann selbst dies nicht für einen strengen Beweis dafür, daß die Wirkung

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 404 und Bd. 77, S. 534.

nicht in der Krystalloberfläche zu suchen sey. Nach meiner Erklärung liegt auch gar keine Schwierigkeit darin, anzunehmen, daß das Collodium, welches ja flüssig war, in derselben Richtung wie der Krystall die gröfsere Dichtigkeit besitzt, und dann bleibt die Erklärung dieselbe.

Wenn nun auch manche Schlüsse, die ich aus der Erfahrung gezogen, zu kühn scheinen mögen, so hat diese Erklärung der Oberflächenveränderung doch den Vortheil, daß sie das Gedächtniß für so verschiedenartige Erscheinungen erleichtert, und ich glaube, daß so manche Theorie keinen anderen Anspruch macht, obwohl sie allgemein gelehrt wird.

Berlin im April 1859.

VII. *Mittheilungen aus der Mineralien-Sammlung des Hrn. Dr. Krantz; von Dr. G. vom Rath.*

Ueber den Apatit aus dem Pfisch-Thale in Tyrol.

Apatit.

Zircon.

Von Kobell beschrieb in den Münchener Gelehrten Anzeigen (Jahrgang 1845, S. 828 bis 829) die schönen Zircon-Poggendorff's Annal. Bd. CVIII.