beim erstmaligen Erstarren bis zu dem Maximum steigt, liegt an der verhältnißmäßig geringen latenten Wärme der Fette.

Taucht man in eine solche durch theilweises Erstarren breiartige Fettmasse ein Thermometer und erwärmt durch Eintauchen in mäßig warmes Wasser unter Umschütteln ganz allmählich, so gelingt es nachzuweisen, daß ein Verweilen im Steigen des Thermometers auf der Temperatur des Erstarrungspunktes eintritt, so daß also das Schmelzen und Erstarren bei genau derselben Temperatur stattfindet. Da es aber ungleich leichter und sicherer ist den Erstarrungspunkt derselben zu bestimmen in der Weise wie ich es oben beim Japanwachs angedeutet habe, so sollte man die Angabe der Erstarrungstemperatur unter die physikalischen Eigenschaften dieser Körper aufnehmen und nicht wie es gewöhnlich geschieht deren Schmelzpunkt, dessen Bestimmung mit sehr erheblichen Fehlern behaftet ist. Was hier von dem eigentlichen Fette gesagt ist, gilt ebenso von andern den Fetten in manchen Eigenschaften ähnlichen Körpern wie Paraffin, Stearinsäure und anderen. Von welcher Wichtigkeit aber für die Chemie eine genaue und sichere Bestimmung der Erstarrungstemperatur verschiedener Verbindungen ist, wird man am besten sehen, wenn man sich erinnert, daß die Schmelztemperatur eines der wichtigsten Erkennungsmittel für die Reinheit mancher Verbindungen, namentlich der Fettsäuren ist.

VII. *Von der Phosphorescenx verdünnter Gase nach dem Durchgang einer elektrischen Entladung; von Hrn. E. Sarasin.*

(Aus d. *Arch. de la Bibl. univ.* 1869 Mai, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Die Entdeckung der Eigenschaft gewisser Gase, nach Unterbrechung der elektrischen Entladung leuchtend zu bleiben,

rührt wahrscheinlich von Hrn. Geißler in Bonn her, wenigstens waren es die nach ihm benannten Röhren, an welchen Hr. E. Becquerel sie zuerst beobachtete. Wahrscheinlich hatte er Sauerstoff oder Schwefelsäure in seine Röhre gebracht. Wie dem auch sey: das besagte Phänomen besteht in einem weißlichen Schimmer, welcher nach Unterbrechung des Stroms, der nach der Natur und dem Druck des Gases an Stärke und Dauer verschieden seyn muß, eine mehr oder weniger lange Zeit in der Röhre anhält¹⁾.

Hr. Becquerel schreibt diese Eigenschaft ohne weitere Erklärung dem Sauerstoff zu, dem reinen oder mit anderen Gasen gemengten, selbst dem verbundenen, z. B. dem in der schwefligen Säure.

Hr. Morren, der nach ihm diese Aufgabe vornahm²⁾, läugnet, daß dieses Phänomen durch reinen Sauerstoff hervorgebracht werde, behauptet vielmehr, daß es zu seiner Entstehung anderer Gase, besonders einer Beimengung von Stickstoff zum Sauerstoff bedürfe. Er fand überdies, daß die Persistenz des Schimmers noch intensiver werde, wenn man diesem Gemenge Dämpfe vom Monohydrat der Salpetersäure oder besser noch von concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Im letzteren Fall schrieb er die Phosphorescenz der Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NO}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ zu, desselben röthlichen Gases, welches bei der Fabrication der Schwefelsäure in den Bleikammern entsteht. Dafsungeachtet bleibt das Daseyn dieser Verbindung, trotz einer von ihm unter besonderen Umständen gemachten Analyse sehr problematisch in den meisten Fällen; man kann also darauf keine allgemeine Theorie des Phosphorescenzphänomens begründen. Selbst wenn dieser Körper sich wirklich bildete, kann man nicht recht erklären, wie durch denselben Phosphorescenz hervorgebracht werde. Wie dem auch sey: Beide eben genannte Physiker kommen darin überein, daß sie die Effecte dieser Art einer überwiegenden Wirkung des Sauerstoffs und seiner Leichtigkeit

1) Vergl. Ann. Bd. 110, S. 523.

2) Ann. Bd. 126, S. 643.

zur Verbindung zuschreiben. Von da an war es nicht weit, in dem Phänomen eine chemische Reaction, als directe Folge der wohl bekannten Eigenschaften des Sauerstoffs zu erblicken, und in diesem Sinne sind wir bemüht gewesen, die von Hrn. Becquerel und Hrn. Morren erlangten Resultate zu vervollständigen. Darin liegt in der That hauptsächlich das Interesse dieser Untersuchungen, denn es ist sonderbar, chemische Actionen von solcher Energie, daß sie leuchtende Effecte hervorbringen, in Demjenigen nachzuweisen, welches man bis vor noch nicht gar langer Zeit ein Vacuum nannte.

Apparat. — Die Versuche, welche wir hier beschreiben wollen, wurden angestellt unter einer grossen Glocke von 20^{cm} Durchmesser und 30^{cm} Höhe, die direct auf dem Teller einer Babinet'schen Luftpumpe stand, mittelst der man leicht bis 0,5^{mm} evacuiren konnte, was mehr als hinreichend ist zu diesen Versuchen. Die Anwendung einer grossen Glocke statt der Röhren hat den doppelten Vorzug, daß sie jeden Einfluß der Wände entfernt und das Phänomen zu einem gröfseren Volum ausdehnt, also deutlicher macht. Die Elektroden bestanden aus zwei Messingstäben, auf deren Enden zwei dünne Scheiben von Messing, Platin oder Silber aufgeschraubt waren. Die eine war befestigt an dem messingenen Ansatz in der Mitte des Tellers und die andere an einer Glasplatte, welche die obere Oeffnung der Glocke genau verschloß. Die zwischen diesen beiden Scheiben befindliche Gassäule war 20^{cm} lang. Die Elektroden waren verbunden mit den beiden Polen eines Rühmkorff'schen Apparats mittlerer Gröfse, in welchem der Strom von vier Elementen der Grove'schen, von Hrn. De la Rive modificirten Batterie circuirte. Die Röhren der Pumpe und mit ihnen die Glocke standen durch Bleiröhren in Verbindung erstens mit dem Trockenapparat, durch welchen man die Gase einführte, zweitens mit einem Manometer, welches, versehen mit einem Fernrohr und einer mikrometrischen Theilung eine Ablesung bis auf $\frac{1}{25}$ ^{mm} gestattete, und drittens mit einer Messingröhre, in welche man Glaskügelchen brachte, die die chemisch reinen Gase ent-

hielten und, nachdem der Apparat wohl ausgepumpt worden, zerbrochen wurden.

Hiernach wollen wir die Resultate angeben, welche mit verschiedenen Gasen und Dämpfen erhalten wurden.

Sauerstoff. — Es wurde eine große Anzahl von Versuchen gemacht, sowohl mit dem auf gewöhnliche Weise aus chlorsaurem Kali bereitetem Sauerstoff, als auch mit vollkommen reinen mittelst Wasserzersetzung durch die Säule dargestellten ¹⁾. Um das Gas recht rein in den Apparat, zu bekommen, pumpte man zunächst die Glocke und die Röhren gut aus, brachte dann gewöhnlichen Sauerstoff hinein, pumpte wieder aus bis auf ein Millimeter etwa, und zerdrückte nun in der vorhin beschriebenen Röhre das Glaskügelchen, welches den chemisch reinen Sauerstoff der Säule enthält. Bei Anwendung mehrerer Kugelhöhren kann man dieselbe Operation sogar mehrmals hintereinander wiederholen. Unter diesen Umständen gab der Sauerstoff immer das Phänomen des Nachleuchtens nach Unterbrechung des Inductionsstroms. Um dieses Phänomen gut wahrzunehmen und durch den Uebergang der Entladung nicht geblendet zu seyn, muß man die Augen während der ganzen Zeit des Uebergangs geschlossen halten und sie erst in dem Moment, wo man den Unterbrecher des Apparates wendet, öffnen. Man gewahrt dann auf der ganzen Bahn, den der Strom durchlaufen, einen sehr blassen weißlichen Schimmer,

- 1) Der zur Darstellung des Sauerstoffs dienende Apparat bestand aus einem kleinen cylindrischen Glasgefäß, welches die aus Platinblech gebildete negative Elektrode enthielt, und in welches ein die positive Platin-Elektrode enthaltendes Diaphragma eintauchte. Dieses Diaphragma verlängerte sich zu einem Glasrohr, welches seinem oberen Theile angelöthet war und das Entwicklungsrohr bildete. In eine Erweiterung dieses Entwicklungsrohrs war Platinschwamm gebracht, welchen man während der ganzen Operation mittelst einer Weingeistlampe erhitze, um die sehr kleine Menge Wasserstoff, die dem Sauerstoff beigemischt seyn mochte, in Wasser zu verwandeln. Von da ging der Gasstrom durch eine Röhre voll Chlorcalcium und endlich durch eine Reihe von Glasröhren oder Glaskügelchen, die man, wenn die Entwicklung lange genug gedauert hatte, um alle Luft zu vertreiben, vor der Lampe zuschmolz.

der nicht lange anhält. Bei geringen Drucken, d. h. bei 3^{mm} und darunter, erfüllt dieser Schimmer die ganze Glocke. Im Allgemeinen erhält man bei 2^{mm} das Maximum des Effects, sowohl an Lichtstärke als an Dauer. Es scheint also wohl erwiesen zu seyn, daß isolirter und vollkommen reiner Sauerstoff das Phänomen des Nachleuchtens (*persistance lumineuse*) hervorbringt. Wenn also dieses, wie es anzunehmen natürlich war, die Folge einer chemischen Reaction, einer Recomposition der durch den Strom getrennter Elemente ist, so mußte man voraussetzen, daß es in diesem besonderen Fall von der Bildung von Ozon herrühre, und in der That, wenn man das Ozon in dem Maasse als der Funke übergeht, absorbirt, gelingt es, die Phosphorescenz fast ganz zu unterdrücken. Hr. De la Rive rieth mir, zu diesem Zweck, daß mittelst Ameisensäure dargestellte Silberpulver anzuwenden. Das gepulverte Silber besitzt bekanntlich die Eigenschaft, das Ozon zu absorbiren. Dasselbe, ausgebreitet auf die die untere Elektrode bildende Scheibe, wird bald, wenn der Strom von 3^{mm} und darunter übergeht, vermöge der Absorption des Ozons ganz schwarz. Diese Absorption schien gleich gut am negativen und am positiven Pol vor sich zu gehen. Am negativen Pol bildete sich Silberoxydul, erkennbar an seiner olivengrünen Farbe, während am positiven Pol das Pulver eine braunschwarze Farbe annahm, die Sub-Oxyd anzudeuten schien ¹⁾. Diese Absorption zeigte sich endlich nicht in merklicher Weise an anderen Punkten der Gasmasse. So wie das Pulver sich schwärzte, nahm die Phosphorescenz in der Glocke bedeutend ab, bis sie zuletzt unmerklich wurde, zum offenbaren Beweise, daß beide Phänomene, Ozonbildung und Phosphorescenz, einander begleiteten. Man schwächt die Phosphorescenz schon

1) Wie es scheint, mußte der elektrische Funke am positiven Pol, wo er sehr concentrirt ist, eine stärkere Oxydation bewirken als am negativen Pol, wo er sich so ausbreitet, daß er eine Scheibe von 70 Centm. Durchmesser ganz bedeckt. Allein es geschieht gerade das Gegentheil, woraus man schließen muß, daß das Ozon eine stärkere Tendenz hat sich zum negativen Pol zu begeben als zum positiven.

merklich, wenn man als Elektroden Silberscheiben anwendet, die sich dann auch schwärzen.

Kein anderes einfaches Gas auſser Sauerſtoſſ beſitzt dieſe Eiſenſchaft. Ich beobachtete ſucceſſive Waſſerſtoſſ, Stickſtoſſ, Chlör und Joddampf¹⁾, aber keins von ihnen gab die geringſte Spur von Phosphoreſcenz. Dieſs Reſultat iſt wichtig für Chlör und Jod, da man ſie immer neben den Sauerſtoſſ geſtellt hat. Zuſammengeſetzte Gaſe, welche keinen Sauerſtoſſ enthalten, geben ſie eben ſo wenig. Ammoniak, Kohlenwaſſerſtoſſ oder Leuchtgaſ und Chlörwaſſerſtoſſ z. B. zeigen nach dem Durchgang der elektriſchen Entladung nicht die geringſte Spur von Nachleuchten. Ebenſo verhält es ſich mit atmöſphäriſcher Luft, welche ungeachtet des dem Stickſtoſſ beigemengeten Sauerſtoſſs, keine wahrnehmbare Wirkung zeigt. Es ſcheint alſo der Durchgang der elektriſchen Entladung unter dieſen geringen Drucken kein Ozon erzeugen zu können.

Umgekehrt zeigen die Sauerſtoſſverbindungen alle mehr oder weniger dieſe Eiſenſchaft und einige von ihnen in ſehr hohem Grade.

Schwefelſäure. — Unter allen Subſtanzen, die ſtudirt wurden, iſt die Schwefelſäure diejenige, welche das Nachleuchten am ſtärkſten zeigt. Freilich iſt ſie nur als Dampf, verbreitet in einem verdünnten Gaſe, unternſucht worden. Es iſt indels zu bemerken wichtig, daſs ſie das Nachleuchten ſelbſt dann zeigt, wenn ſie nur gemengt iſt mit Stickſtoſſ, der für ſich dieſes Nachleuchten nicht giebt. Um mit Schwefelſäuredampf zu operiren, ſtellt man bloſs eine groſſe Schale mit concentrirter oder Nordhäuſer Schwefel-

- 1) Die in einem verdünnten Gaſe z. B. in Luft, verbreiteten Joddämpfe geben einen elektriſchen Funken von ſehr eigenthümlichem Anſehen. Bei 6 oder 8 Mllm. bilden ſie eine Art Garbe, beſtehend aus einer groſſen Anzahl verſchiedener Strahlen, die in einem etwas bläſſeren Nebel enthalten ſind, das Ganze von ſchöner Lillafarbe. Bei niedrigeren Drucken verwandelt ſich die Garbe in einen faſt continüirlichen Strahl, der ſehr feine Streifen darbietet, doch niemals einen ſchwarzen Raum; die Streifen erſtrecken ſich ſogar über die negative Elektrode hinaus, entlang dem Meſſingſtift, der ſie trägt.

säure unter die Glocke; wenn man dann evacuirt, verbreiten sich alsbald die Dämpfe der Säure in der ganzen Glocke, in hinreichender Menge um das Ansehen der elektrischen Entladung zu ändern, und ringsum den Ergufs (*jet*) eine Art sehr schwachen, weißlichen Nebels zu erzeugen, welcher unter schwachen Drucken die ganze Glocke erfüllt ¹⁾. Solchergestalt in Stickstoff, atmosphärischer Luft, Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, bei hinreichender Verdünnung, verbreitet, erzeugt der Schwefelsäuredampf immer eine sehr starke und sehr anhaltende Phosphorescenz. Umgekehrt giebt ein Gemeng von Schwefelsäuredampf und Wasserstoff niemals den geringsten wahrnehmbaren Effect, was unerklärlich ist.

Es handelt sich nur darum zu wissen, ob die durch die Schwefelsäure erzeugte starke Phosphorescenz von einer chemischen Zersetzung herrühre oder nicht. Wäre es der Fall, so müßte man sich durch Absorption eines der Zersetzungsproducte davon überzeugen können. Und das geschah dann auch, indem ich denselben Proceß wie beim Sauerstoff verwandte. Ich nahm zu dem Ende zur unteren Elektrode eine mit Silberpulver bedeckte große Metallscheibe. Die Glocke, welche eine Schale voll concentrirter oder Nordhäuser Schwefelsäure enthielt, wurde mit reinem und wohl getrockneten Stickgas gefüllt, und, nachdem das Gemenge unter einen Druck von 2 bis 3^{mm} gebracht worden, wurde der Strom hindurchgeleitet. Statt der schönen Phosphorescenz, welche die Schwefelsäure im Stickgas erzeugt, sah man nun einen sehr schwachen und sehr blässen Schimmer, welcher ihr nicht vergleichbar war. Ebenso wie beim Sauerstoff hatte das Silberpulver die Phosphorescenz ganz

1) Diese Wirkung kann man kaum den Schwefelsäuredämpfen zuschreiben. Man könnte zwar glauben, sie rühre von schwefliger Säure her, die in der Schwefelsäure enthalten sey, allein die Phosphorescenz der schwefligen Säure ist nicht vergleichbar mit der, welche man in diesem Fall erhält. Es scheint also, man könne aus diesem Versuche, entgegen der bisherigen Annahme, schließen, daß die reine und concentrirte Schwefelsäure merkliche Dämpfe im Vacuo aussende.

oder fast ganz zerstört, und dabei war es auf dem größten Theil seiner Oberfläche ganz schwarz geworden.

Da es außer dem Stickgas nur Schwefelsäuredampf in der Glocke gab, so konnte der vom Silber absorbirte Sauerstoff nur von dem sauren Dampf herrühren. Folglich war die doppelte Thatsache bewiesen: Zersetzung der Schwefelsäure durch den Strom, und Erzeugung der Phosphorescenz durch den entstehenden Sauerstoff oder das Ozon:

Schweflige Säure. — Mit dieser wurde nur ein einziger Versuch gemacht; sie gab eine zwar schwache, aber ganz deutliche Phosphorescenz. Der Lichtstrom (*jet*) war schön blau und zeigte unter allen Drucken sehr matte Streifen.

Salpetersäure. — Auch mit den in verdünnter Luft verbreiteten Dämpfen der Salpetersäure wurde nur ein Versuch gemacht, wobei eine Schale voll concentrirte Säure unter die Glocke gestellt worden. Sie gaben eine viel schwächere Phosphorescenz als die Schwefelsäure.

Untersalpetersäure. — Derselbe Effect wie vorhin.

*Stickstoffoxydul*¹⁾. — Diefs Gas ist von allen, welche untersucht wurden, das sonderbarste, sowohl hinsichtlich des Lichtstroms (*jet*), als hinsichtlich der von ihm erzeugten sehr intensiven Phosphorescenz.

Ich weiß nicht, ob das Ansehen des elektrischen Funkens im verdünnten Stickstoffoxydul jemals beschrieben worden ist. Bei 10^{mm} und selbst schon bei höheren Drucken hat man einen rosenrothen Lichtstrom, welcher kleine sehr feine und sehr nette Streifen zeigt, und rings herum eine gelbe sehr glänzende Hülle von 8 bis 10^{mm} Durchmesser, die einen sehr scharf abgeschnittenen Umriss hat und das Ansehen eines Nebels besitzt. In dem Maasse als der Druck abnimmt, erweitert sich der Lichtstrom wie immer und die

1) Das Stickstoffoxydul wurde auf gewöhnliche Weise aus salpetersaurem Ammoniak bereitet, und, indem man es durch mehrere Flaschen mit concentrirter Kalilauge leitete, gewaschen, dann in einem Gasometer aufgefangen und aus diesem nach Belieben in die Apparate geführt, nachdem es zur Trocknung eine Röhre voll Bimstein, getränkt mit Schwefelsäure, durchstrichen hatte.

Hülle dehnt sich in der Glocke mehr aus, dabei an Glanz verlierend; bei 2^{mm} erfüllt sie dieselbe ganz. Bei 0,5^{mm} sieht man einen breiten rosigen Lichtstrom, mit ungeheuren Streifen, die sich bis zu den Wänden der Glocke erstrecken, das Ganze eingehüllt in einen gelblichen Nebel. Das Stickstoffoxydul giebt die Phosphorescenz unter allen Drucken von 8^{mm} bis 10^{mm} an. Anfangs ist sie fast instantan, aber sehr glänzend, genau den Raum einnehmend, den zuvor die gelbe Hülle einnahm. In dem Maasse wie das Vacuum besser wird, hält sie länger an, und endlich bei 1^{mm} sieht man nach Unterbrechung des Funkens einen gelblichen Nebel, der so hell ist, daß er die benachbarten Gegenstände erleuchtet, und der wenigstens zwei bis drei Secunden anhält. Derselbe gelbe Nebel, der die Glocke während des Stroms erfüllte, besteht noch einen Augenblick nachher, dabei immer schwächer werdend. Noch hervortretender ist der Effect, wenn man dem Stickstoffoxydul Schwefelsäuredampf zumischt. Es ist einer der sonderbarsten Versuche, den man im Bereich der Licht-Effecte der Electricität machen kann, ist übrigens auch leicht zu wiederholen.

Kohlensäure und Kohlenoxyd, rein und isolirt, geben beide eine sehr deutliche Phosphorescenz, die sehr stark wird, wenn man Schwefelsäuredämpfe hinzufügt. Auch hier wird die Phosphorescenz durch Silberpulver, welches man auf eine der Elektroden streut, zerstört. Bei einem mit Kohlenoxyd und Silberpulver gemachten Versuch z. B. erhielt man schon anfangs nur eine fast un wahrnehmbare Phosphorescenz und nachdem dies Pulver 24 Stunden in dem verdünnten Gase verweilt hatte, war die Phosphorescenz gänzlich verschwunden.

Außer diesen Versuchen wurde bei jedem Gase oder Gasgemisch eine approximative Schätzung seines Leitungsvermögens gemacht. Ich will indeß hierbei nicht verweilen, sondern nur bemerken, daß in allen Fällen der Zusatz von Schwefelsäuredämpfen die Leitungsfähigkeit der angeführten Gase unter sonst gleichen Bedingungen merklich verringerte.

Diese Versuche sind offenbar noch unvollständig; sie hätten auf eine grössere Zahl von Gasen oder Gasgemengen ausgedehnt werden können, würden auch vielleicht in einigen Fällen durch Spectralanalysen bedeutend vervollständigt worden seyn; allein sie haben doch Folgendes klar festgestellt:

- 1) dafs reiner Sauerstoff das Nachleuchten zeigt,
- 2) dafs sauerstoffhaltige Gase es ebenfalls zeigen, sie mögen rein seyn oder gemengt mit anderen Gasen oder Dämpfen,
- 3) dafs endlich die Gegenwart von Sauerstoff für die Erzeugung dieses Phänomens unumgänglich ist.

Ueberdies haben sie, hoffe ich, bewiesen, dafs dies Phänomen von einer chemischen Action herrührt, auf deren Natur sie ein großes Licht werfen werden.

Nach dem Vorstehenden dürfte nämlich der Vorgang in allen Fällen der Phosphorescenz folgender seyn.

Das Gas wird durch den Strom zersetzt, der darin enthaltene Sauerstoff findet sich als entstehender Sauerstoff oder Ozon in der ganzen oder partiellen Gasmasse verbreitet. In diesem Zustand hat er eine sehr starke Tendenz sich mit den anwesenden Elementen zu verbinden, und in der That so wie die Wirkung des Stroms aufhört verbindet er sich wieder mit ihnen. Diese Rückverbindung des entstehenden Sauerstoffs oder Ozons geschieht mit großer Energie, muß also von einer beträchtlichen Wärme-Entwicklung begleitet seyn, die ihrerseits das Lichtphänomen hervorbringt, welches wir Phosphorescenz der Gase genannt haben. Diese Rückverbindung erfolgt schon zum Theil während der Strom durchgeht ringsum denselben und daraus entspringen die in der Glocke verbreiteten leuchtenden Nebel.