ANNALEN DER PHYSIK.

JAHRGANG 1814, ACHTES STÜCK.

I.

*Neue Versuche
über die Salzsäure und die oxygenirte Salzsäure
mit Hülfe der Electricität angestellt,*

VON

WILL. HENRY, M. D., Vicepräf. d. gel. Gef.
zu Manchester *).

Die Streitigkeit, welche vor Kurzem zwischen den HH. Davy und Murray über die Natur des salzsauren Gas entstanden ist **), veranlaßte mich, meine älteren Versuche über das salzsaure Gas, welche ich in den Schriften der Londner Gesellschaft der Wissenschaften auf das Jahr 1800 be-

*) Ausgezogen aus den *Philos. Transact. of the R. Soc. of Lond. for 1812. Vol. 2. von Gilbert.*

**) Ich habe meinen Lesern das wissenschaftlich Merkwürdige aus den interessantesten Streitschriften, welche zwischen diesen Chemikern gewechselt worden sind, im Februarstück des vorigen Jahrg. dies. *Annalen* (B. 45. S. 117 f.) mitgetheilt, und werde in den folgenden Stücken noch einiges Neuere nachtragen. G.

kannt gemacht habe *), noch einmal aufzunehmen. Ich hatte, in ihnen versucht, das salzsaure Gas durch electriche Schläge zu zersetzen, und gefunden, daß, wenn man trocknes salzsaures Gas über Quecksilber electrifizirt, der Raum des Gas abnimmt, daß dabei verflüchtetes salzsaures Quecksilber und Wasserstoffgas entstehen, und daß es fruchtlos ist, das Electrificiren über eine gewisse Gränze hinaus fortzusetzen, weil dann keine Wirkung weiter erfolgt.

Meine neuen electriche Versuche mit salzlau-rem Gas sind von mir in dem Apparate angestellt worden, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen über die Zersetzung des Ammoniakgas **) zum Electrificiren dieses Gas mit Vorthail bedient hatte. Er besteht aus einem kugelförmigen Glasgefäße, worin zwei Glasröhren eingeschmelzt sind, und das mit einem Halse versehen ist, welcher sich, je nachdem der Gebrauch es erfordert, mit einem Glasstöpsel, oder mit einer Metallplatte, die ein Hahnstück trägt, verschließen läßt. Durch die beiden Röhren gehn eingeschmelzte Platindrähte, deren Spitzen den Abstand von einander haben, welcher nöthig ist, damit die electriche Schläge von dem einen zu dem andern überspringen können.

Ich ließ in diesen Apparat $4\frac{1}{2}$ Kubikzoll *salzsaures Gas* steigen, und 2000 Entladungsschläge einer Kleist'schen Flasche hindurch gehn. Am Ende dieses Versuchs war keine Spur von Feuchtigkeit an

*) Und in dief. *Annal.* J. 1801 St. 3, oder B. 7. S. 265. G.

**) *Annal.* Jahrg. 1810. St. 11. od. B. 36. S. 291 f. G.

der innern Fläche des Apparats zu entdecken, und als ich den Hahn öffnete, schien mir keine Raumveränderung zu erfolgen, so daß sich also das Gas weder ausgedehnt noch zusammengezogen hatte. Ich liefs nun Waller hineinsteigen, welches das nicht zersetzte salzsaure Gas verschluckte, und es blieb ein Gasrückstand übrig, der aus 100 Maafs oxygenirt-salzsaurem Gas und 140 Maafs Wasserstoffgas bestand; 1 solches Maafs war aber gleich dem Raume, welchen 1 Grain Quecksilber einnimmt *). Nun aber entsteht bekanntlich salzsaures Gas aus gleichen Räumen oxygenirt-salzsaurem Gas und Wasserstoffgas **). In meinem Versuche ist also die Menge des entstandenen oxygenirt-salzsauren Gas gegen die des Wasserstoffgas etwas zu klein. Daran scheinen zweierlei Ursachen Antheil gehabt zu haben. Ich hatte nämlich erstens nicht verhindern können, daß nicht zugleich mit dem salzsauren Gas zwei oder drei Quecksilber-Kügelchen in das Gefäß traten, und diese waren während des Versuchs an der Oberfläche matt geworden, auf dieselbe Art, als wenn oxygenirt-salzsaures Gas auf Quecksilber einwirkt; und zweitens war etwas oxygenirt-salzsaures Gas von dem Wasser eingefogen worden, von welchem ich das nicht zer setzte salzsaure Gas hatte einschlürfen lassen.

*) Es betragen also 100 solche Maasse nicht ganz 0,03 und 140 ungefähr 0,042 engl. Kubikzoll. G.

**) Wie die Herren Davy und Gay-Lussac gezeigt haben; vergl. *Annal. B.* 35. S. 17 f. G.

Um die Einwirkung der Electricität auf das Gas zu begünstigen, nahm ich bei der Wiederholung dieses Versuchs ein sehr kleines Gefäß, welches nicht über 1400 Grain Queckfilber (ungefähr 0.41 Kubikzoll) faßte, und das einen sehr engen Hals von nur $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser hatte, in welchem daher die geringsten Veränderungen in dem Raume des Gas sichtlich werden mußten. Aber auch jetzt fand sich, als ich nach dem Electrificiren den Stöpsel herauszog, nicht die kleinste Veränderung in dem Raume des Gas; das Wasserstoffgas, welches übrig blieb, nachdem das unzeretzte salzsaure Gas vom Wasser war eingefogen worden, betrug nur 20 Maas; und des oxygenirt-salzsauren Gas war zu wenig, als daß es sich hätte messen lassen; doch offenbarte sich die Gegenwart desselben hinlänglich durch die Wirkung auf etliche Queckfilber-Tröpfchen, welche an der innern Oberfläche des Gefäßes hängen geblieben waren.

Dieser Versuch und einige folgende mit einer gleichen Menge von salzsaurem Gas belehrten mich, daß ich bei dem vorigen Versuche zu lange electrificirt hatte, und daß sich dieselbe Wirkung mit dem achten Theile der electrischen Schläge, die ich gebraucht hatte, erhalten liefs. Ich wiederholte daher den vorigen Versuch, indem ich nur den achten Theil so lange als zuvor electrificirte; und nun betrug die größte Menge Wasserstoffgas, welche ich erhielt, nur $\frac{1}{8}$ des Raums des electrificirten salzsauren Gas. Bei meinen früheren im Jahr 1800

angestellten Versuchen, bei denen ich das Gas über Quecksilber electrifirt habe, hatte ich dagegen gewöhnlich eine Menge von Wasserstoffgas erhalten, welche $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{14}$ des electrifirten salzsauren Gas an Raume gleich war. Offenbar hatte also bei jenen Versuchen das Quecksilber einen grossen Antheil an dem Resultate gehabt. In der That fand ich, daß die Veränderung des salzsauren Gas durch das Electrificiren desto schneller und vollständiger erfolgte, je grösser verhältnissmässig die Oberfläche war, in welcher das salzsaure Gas und das Quecksilber einander berührten. Auch wurde die Wirkung sehr beschleunigt, wenn ich die electrifischen Schläge aus dem Platindrachte auf das Quecksilber überspringen liess, wobei das Quecksilber zum Theil dampfförmig aufstieg, welches sich dadurch zeigte, daß in einigen Fällen die ganze innere Oberfläche des Gefässes mit sublimirtem Calomel überzogen war. Das Quecksilber wirkt, wie es mir scheint, in diesen Fällen allein dadurch, daß es sich des oxygenirt-salzsauren Gas bemächtigt, sobald dieses sich bildet; denn nie habe ich bei meinen über Quecksilber angestellten Versuchen eine Spur von oxygenirt-salzsaurem Gas entdeckt.

Welche Theorie man auch über die Natur des *salzsauren Gas* annehmen möge, immer ist zu erwarten, daß es möglich sey, daß in einer Mischung dieses Gas mit *oxygenirt-salzsaurem Gas* und mit *Wasserstoffgas*, die beiden letztern in einem sol-

chen Verhältniß vorhanden seyn können, daß sie, wenn sie auf einander einwirken, sich zu salzsaurem Gas vereinigen. Nach meinen Versuchen geschieht dieses, wenn die Summe des oxygenirt-salzauren Gas und des Wasserstoffgas sich zu dem salzsauren Gas wie 1 : 35 verhält. Die GröÙe der Veränderung, welche sich in salzsaurem Gas dadurch bewirken läßt, daß man es auÙer aller Berührung mit Quecksilber electrifirt, wird durch diese Reaction begrenzt, die das oxygenirt-salzsaure Gas und das Wasserstoffgas auf einander ausüben, so oft sie einen gewissen Theil der Mengung ausmachen. Ist diese Proportion erreicht, und man führt mit Electrifiren fort, so erzeugt man auf der einen Seite wieder, was man auf der andern zersetzte.

Es war nun die Frage, *wie die Gränze sich bestimmen lasse*, bei der die Wirkung der Electricität auf salzsaures Gas aufhört, wenn es über Quecksilber gesperrt ist. Hr. Dalton, der bei meinen Versuchen gegenwärtig war, äußerte, die Gegenwart des Wasserstoffgas möge vielleicht Ursache sey, daß die Wirkung begrenzt werde. Dieses veranlaßte mich, 30 Maas Wasserstoffgas zu 400 Maas gewöhnlichem salzauren Gas steigen, und durch beide 900 Entladungsschläge hindurchgehen zu lassen. Es fand sich bald, daß in der That das Wasserstoffgas einen wichtigen Einfluß auf das Resultat hatte; die Oberfläche des Quecksilbers,

womit das Gas gesperrt war, veränderte sich kaum gegen Ende des Versuchs, und beim Zerlegen des Gasrückstands fand sich, daß dieser dieselbe Menge salzlaures Gas und Wasserstoffgas als vor dem Versuche enthielt. Das, was in diesem Versuche vorgeht, ließe sich nach der alten Theorie folgendermaßen erklären: während die Electricität das Wasser der Salzsäure zersetzt, findet in diesem Fall jedes von seinem Theilchen Wasserstoff durch die electriche Kraft getrennte Theilchen Sauerstoff, ein freies Theilchen Wasserstoff in seinem Wirkungskreise, und vereinigt sich damit wieder zu Wasser. Nach Davy's Theorie würde dieselbe Reihe von Zersetzungen und Wiederausammensetzungen zwischen dem oxygenirt-salzlauren Gas und dem Wasserstoffgas selbst vorgehn.

Eine zweite Frage ist, *woher das Wasserstoffgas rührt*, das sich, wenn salzlaures Gas electrifizirt wird, stets in einem beschränkten Verhältnisse einfindet. Hat es seinen Grund in einer Zersetzung von Wasser, welches nach der gewöhnlichen Theorie in dem salzlauren Gas als Bestandtheil vorhanden ist; oder rührt es von einer Trennung des oxygenirt-salzlauren Gas und des Wasserstoffs her, welche nach Davy die Bestandtheile der Salzsäure ausmachen?

In meinen früheren electricchen Versuchen mit salzlaurem Gas hatte ich geglaubt, daß sich der Umstand, daß die Erzeugung des Wasserstoffgas,

welche hierbei vor sich geht, begränzt ist, daraus erklären lasse, daß alsdann die Zerfetzung des Wassers des salzsauren Gas vollständig bewirkt werde. Ich habe vorhin eine andere Erklärung angedeutet. Daß das salzsaure Gas, wenn es electrifirt wird, ohne daß Quecksilber gegenwärtig ist, seinen Raum, wie wir gesehn haben, nicht verändert, läßt sich als eine der neuen Theorie günstige Thatfache betrachten. Denn da gleiche Räume oxygenirt-salzsaures Gas und Wasserstoffgas, wenn sie sich zu salzsaurem Gas vereinigen, keine Raum-Verminderung erleiden, so muß umgekehrt auch keine Raum-Veränderung eintreten, wenn diese beiden Elemente sich wieder von einander trennen, daher die Producte dieser Trennung aus gleichen Raummengen von beiden Gasarten bestehen müssen. Das Verhältniß, worin ich diese beiden Gasarten erhalten habe (100 Maafs oxygenirt-salzsaures Gas auf 140 Maafs Wasserstoffgas) entsprechen dieser Theorie zwar nicht genau, die Abweichung ist indess nicht größer, als sie sich nach den Umständen des Versuchs erwarten liefs. — Daß ich in mehreren meiner Versuche, bei denen das electrifirte salzsaure Gas mit Quecksilber gesperrt war, die Menge des erzeugten Wasserstoffgas und die Raum-Verminderung des salzsauren Gas ganz übereinstimmend fand, scheint mir zu beweisen, daß in der That gleiche Räume oxygenirt-salzsaures Gas und Wasserstoffgas erzeugt werden. Das Verschwinden

eines gewissen Antheils des oxygenirt-salzsauren Gas läßt sich nur einem Verschlucken dieses Gas durch das Quecksilber zuschreiben.

Electrisirt man mit einander über Quecksilber *salzsaures Gas* und *Sauerstoffgas*, so sieht man den Raum beider sich vermindern, und das Quecksilber so anlaufen, wie durch oxygenirt-salzsaures Gas. — Ich habe vor kurzem ansehnliche Mengen beider Gasarten in einem Gefäße electrisirt, das ich auf der Luftpumpe *luftleer* gemacht, und dann mit ihnen gefüllt hatte. Die Erscheinungen waren sehr interessant. Es entstand Wasser und oxygenirt-salzsaures Gas. Das Wasser verband sich mit einem Theil des nicht zeretzten *salzsauren Gas* zu tropfbar flüssiger Salzsäure, welche sich in Tröpfchen an der inneren Glasfläche absetzte. Als ich den Hahn des Gefäßes unter Quecksilber öffnete, drang Quecksilber hinein, und augenblicklich lief die Oberfläche desselben an. Läßt man das noch übrige *salzsaure Gas* von einigen Tropfen Wasser verschlucken, so verräth sich das oxygenirt-salzsaure Gas durch seinen Geruch und dadurch, daß es Lackmuspapier entfärbt. Der Versuch ist nicht schwierig; 300 bis 400 Entladungen einer gewöhnlichen Verstärkungsflasche reichen hin, daß sich Feuchtigkeit sichtbar absetzt *).

*) Ein Gemisch aus *salzsaurem Gas* und *Sauerstoffgas*, das man ruhig über Quecksilber stehen läßt, zieht sich allmählig zusammen, bis alles *salzsaure Gas* verschwunden ist,

Diese Thatfachen lassen sich nach beiden Theorien erklären. Nach der älteren bemächtigt sich der Sauerstoff des Radikals der Salzsäure, und das Wasser des salzlauren Gas wird frei. Nach Davy's Theorie vereinigt sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des salzlauren Gas zu Wasser, und setzt das oxygenirt-salzlaure Gas in Freiheit.

Ich kenne keinen Proceß und keinen Versuch, der uns bestimmen könnte, uns vorzugsweise für die eine oder für die andere dieser beiden Theorien zu erklären. Vielleicht liesse sich etwas Entscheidendes finden, wenn man die Verhältnisse bestimmte, in welchen die beiden Gasarten sich sättigen. Denn da nach Davy's Theorie das salzlaure Gas die Hälfte seines Raums an Wasserstoffgas enthält, und 2 Maafs Wasserstoffgas erfordert werden, um mit 1 Maafs Sauerstoffgas Wasser zu bilden; so müßte das salzlaure Gas $\frac{1}{2}$ seines Raums an Sauerstoffgas verschlucken, wenn es sich in oxygenirt-salzlaures Gas verwandelt. Auf der andern Seite condensiren (nach Angabe der HH. Gay-Lussac und Thénard) 2 Maafs salzlaures Gas 1 Maafs Sauerstoffgas, und geben damit 2 Maafs oxygenirt-salzlaures Gas.

Bis jetzt ist es mir nicht möglich gewesen, das Verhältniß genau zu bestimmen, in welchem sich

(ist des Sauerstoffgas genug vorhanden,) und an der innern Oberfläche des Glases setzt sich Calomel an; es entsteht aber in diesem Falle keine Feuchtigkeit. H.

salzsaures Gas und Sauerstoffgas durch Electrificiren mit einander vereinigen. Die Versuche, welche ich in dieser Absicht angestellt habe, haben mir Resultate gegeben, die unter einander sehr abwichen. Und vielleicht dürften wir nie dahin gelangen, das Mischungs-Verhältniß dieser beiden gasförmigen Körper auf diesem Wege mit einiger Genauigkeit zu finden, da das Wasser, welches sich bei ihrer Einwirkung auf einander erzeugt, immer einen Theil des nicht zerlegten salzsauren Gas verschluckt.

Das Merkwürdigste, was uns diese meine neuen electricchen Versuche mit salzsaurem Gas kennen lehren, ist die Erzeugung von oxygenirt-salzsaurem Gas auf dem möglichst-einfachen Wege. Auch sehen wir, daß in diesem Fall Erzeugung von Wasser stets die Bildung der oxygenirten Salzsäure begleitet.