

Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur. II.

Von

C. Zenghelis.

Vor etwa zwei Jahren habe ich an dieser Stelle¹⁾ gezeigt, dass alle festen Körper, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, einen gewissen Dampfdruck besitzen. Derselbe hat bei Körpern, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt, wie bei den Metallen, Oxyden und andern Metallverbindungen, einen äusserst minimalen Wert, so dass er deswegen der Aufmerksamkeit und dem experimentellen Nachweis der Chemiker entgangen ist. Ich habe damals gezeigt, wie man die Existenz dieser Dämpfe nachweisen kann. Die Methode besteht darin, dass man Metalldämpfe durch feine Silberblätter absorbierte, welche über den zu erforschenden festen Körper in einem geschlossenen Raum befindlich, jenen Dämpfen längere Zeit ausgesetzt waren. So liess ich den festen Körper kontinuierlich verdampfen, da die durch den geringen Dampfdruck abgegebenen Metalldämpfe leicht durch das Silber absorbiert wurden, und das enthaltene Metall sich mit denselben zu einer Legierung verband. Der Nachweis des zu erforschenden Metalles in der Legierung wurde in vielen Fällen analytisch erbracht; doch wurde dasselbe auch ganz einfach aus der Änderung der Farbe des Silberblattes erkannt, das in den meisten Fällen nach der Einwirkung goldgelb, bisweilen auch mit einem rötlichen Schein, immer aber metallglänzend wurde.

Die Existenz dieser Metalldämpfe wurde in manchen Fällen auch durch andere geeignete Absorptionsmittel nachgewiesen.

Ich habe seit dieser Zeit diese Versuche mit der Absicht fortgesetzt, die Erscheinung im allgemeinen besser und im grössern Umfange zu erforschen, und dabei zu erklären, warum gerade bei Silber und nicht bei andern Metallblättern, mit welchen ich vielfach den Versuch wiederholte, eine Legierung mit den Dämpfen der festen Körper stattfand. Die Resultate dieser Untersuchungen werde ich jetzt kurz aus-

¹⁾ Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur: Diese Zeitschr. 50, 219 (1904).

einander setzen. Die Versuche wurden wie früher ausgeführt. Auf einer Glasscheibe befand sich der feste Körper in Pulverform — nicht sehr fein verrieben — auf Papierunterlage, darüber wurde ein gläsernes Dreieck gestellt, auf welchem ein bis zwei feine Silberblätter angebracht waren, wie man sie gewöhnlich in Buchform in den Laboratorien vorfindet oder sich aus den Farbenhandlungen verschaffen kann. Die Ränder der Blätter befanden sich gewöhnlich über dem festen Körper in einer Höhe von 2—3 cm, doch betrug diese Höhe in einigen Fällen, wo es sich um sehr schwer verdampfende Körper handelte, wie es z. B. viele Metalle sind, nur 5—10 mm. Das Ganze wurde mit einem geräumigen Glasbecher bedeckt und durch Paraffin luftdicht abgeschlossen. In vielen Fällen wurde auch durch etwas Wasser der Raum feucht gehalten, was die Verdampfung oder wahrscheinlicher den Angriff des Silbers erleichterte.

Es folgen hier die untersuchten Körper und die dabei beobachteten Erscheinungen.

Elemente.

Die schwer verdampfenden Metalle, welche auch zur Oxydation keine grosse Neigung zeigen, geben, selbst nach Monaten, keinen nachweisbaren Dampf. Die andern Metalle und die untersuchten Metalloide greifen dagegen das Blattsilber leicht an.

Kupfer. Kupfer wurde in der Form von Feilspänen angewendet und auch in der Form, wie man es erhält, wenn man es aus gesättigter Kupfersulfatlösung mit überschüssigem, grobkörnigem Kupfersulfat nach Schiff mittels eines Zinkbleches in der Kälte fällt und im Wasserstoffstrom trocknet; im feuchten Raume, wo eine leichte Oxydation des Kupfers stattfand, konnte man nach drei Monaten erst einen leichten Angriff des Silbers bemerken. In ganz trockenem Raume war selbst nach einem Jahre kein merklicher Angriff des Silbers zu sehen, auch im Vakuum nicht nach $2\frac{1}{2}$ Monaten. Es ist wohl möglich, dass der Angriff dem entstandenen Oxyd zuzuschreiben ist. Noch besser wie mit dem Silberblatt gelang der Versuch mittels einer 10%igen Ferrocyanidkaliumlösung, die sich in einem über die Kupferschicht gelegten Uhrglas befand; nach fünfzehn Tagen wurde die Farbe der Lösung schon leicht gebräunt, während nach sechs Monaten das charakteristische braunrote Ferrocyanokupfer sich gebildet hatte.

Blei. Bei ihm wurde ebenfalls erst nach drei Monaten in feuchtem Raume ein Angegriffenwerden des Silbers an den Rändern bemerkt, das sich nach vier Monaten sehr verstärkte.

Eisen. Feine Eisenfeilspäne. Mit Silber war selbst nach Verlauf von drei Monaten kein sicherer Angriff zu sehen. Dagegen wurde mit 10% Ferrocyankaliumlösung, wie bei Kupfer, schon nach vier Tagen die Farbe dunkler, doch nicht blau, was, wie ich bemerkt habe, der Fall ist, wenn Eisen in äusserst verdünnter Lösung vorhanden ist. Nach fünfzig Tagen wurde die Farbe noch dunkler und endlich durch teilweise Verdampfung an der Luft blaugrün.

Zink. Feilspäne. Feuchter Raum. Nach einem Monat begann schon die Bildung einer goldfarbigen Legierung an den Rändern des Silberblattes, nach fünf Monaten hatte sich dieselbe schon ganz deutlich weiter schwach verbreitet.

Zinn. Feilspäne. Auch durch Fällen aus Zinnchlorür mit Zinkamalgam in einer Platinkapsel bereitet. Nach drei Monaten war keine merkliche Veränderung an dem darüber gelegten Silber zu bemerken. Statt des Silbers legte ich ein Uhrglas mit einer 1%igen sauren Natrium-molybdatlösung über das Metall. Die Lösung war schon nach zehn Tagen hell himmelblau.

Antimon. In Pulverform. Nach zwölf Tagen konnte man schon die Bildung einer goldfarbigen Legierung an den Rändern des Silberblattes konstatieren, nach einem Monat war der Angriff beträchtlich, nach fünf Monaten war das Blatt brüchig geworden.

Arsen. In Pulverform. Nach zwölf Tagen konnte man zuerst die Bildung der Legierung an den Rändern des Silberblattes scharf sehen, nach drei Wochen war dieselbe recht deutlich und hatte sich auf das Blatt weiter verbreitet; nach zwei Monaten hatte das Blatt mehr oder weniger eine lebhafte Goldfarbe angenommen.

Schwefel, gefällt. Wie es zu erwarten war, konnte man schon nach fünf Tagen den ersten Angriff der Blätter konstatieren; nach drei Wochen zeigte sich der Angriff schon deutlicher, und die goldähnliche Farbe des Blattes an den Rändern war ganz ausgesprochen. Die Farbe wurde immer rötlicher mit Anlauffarben, nach vier Monaten war die Farbe schon ausgesprochen rötlich und an den Spitzen ganz schwarz geworden. Es wurden die Blätter bis zu höchstens 5 cm Abstand vom verdampfenden Stoff angegriffen; lagen sie höher, so war keine Veränderung sichtbar.

Selen. In sieben Tagen bildete sich schon am Rande recht deutlich eine goldfarbene Legierung, nach vier Monaten war schon das ganze Blatt legiert. Bemerkenswert war, was auch bei manchen andern Körpern beobachtet wurde, dass am Anfang nicht die dem Körper zugekehrte Fläche des Silberblattes angegriffen wurde, sondern die entgegen-

gesetzte. Ich wiederholte den Versuch noch dreimal, es war immer die obere Oberfläche angegriffen, und nur nach mehreren Tagen ging der Angriff auf der untern Seite weiter, doch immer schwächer als oben. Selbst die Ränder, welche das Pulver fast berührten, blieben in den ersten fünf bis zehn Tagen ganz unangegriffen, während man schon auf der 4 cm hoch liegenden obern Seite des Blattes die Bildung der Legierung deutlich sehen konnte. Ein zehn Tage lang, etwa 4 cm über dem Selen gelegtes Silberblatt wurde in roter Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure und Codeinlösung nach Schlagdenhauffen und Pagel versetzt und die Anwesenheit des Selens durch die hellgrüne Färbung der Lösung nachgewiesen.

Tellur. Nach drei Tagen begann schon die metallglänzende Silberoberfläche matt zu werden und nach und nach schwache Anlauffarben zu zeigen; nach einem Monat konnte man deutlich eine rosarote Färbung sehen, welche sich in fünf Monaten auf der ganzen Fläche verbreitete.

Roter Phosphor. In sechs Tagen wurde schon die Oberfläche matt weisslich gefärbt, innerhalb fünfzig Tagen war sie weissgelblich und nach fünf Monaten vollständig rein goldgelb. Die Silberblätter zerknitterten dabei, und man hörte beim Drücken ein schwaches Knistern wie bei Zinnfolie. Vielleicht war das Silberblatt zuerst durch das gebildete Phosphorpentoxyd angegriffen worden und hatte sich erst später auch mit dem Phosphor vereinigt, worauf die Bildung der goldigen Farbe zurückzuführen ist.

Oxyde.

Kupferoxyd, CuO . Nach einem Monat konnte man den Angriff sicher feststellen, nach fünf Monaten waren die Ränder goldfarbig geworden; die Verdampfung wurde auch durch eine 10 %ige Ferrocyanalkiumlösung konstatiert, welche schon nach sieben Tagen eine gelbliche und nach 21 Tagen eine braunrote Farbe annahm.

Bleioxyd, PbO . Ein schwacher Angriff war schon, wenn auch nicht mit Sicherheit, an den Spitzen des Silberblattes nach einem Monat sichtbar; in sechs Monaten schienen die Blattspitzen entschieden goldig.

Mennige, Pb_3O_4 . Ebenso wie bei Bleioxyd doch lebhafter; nach zwei Monaten war schon der Angriff ausgesprochen.

Zinkoxyd. Durch Verbrennung des Zinks dargestellt. Nach fünfzehn Tagen erstes Auftreten eines schwachen Angriffes, nach fünfzig Tagen immer noch schwach doch verbreiteter, auch quantitativ bestimmt¹⁾. Durch Fällung dargestelltes Oxyd verdampfte energischer; nach vier

¹⁾ Diese Zeitschr. 50, 221 (1904).

Tagen waren die Blattspitzen angegriffen. Nach einem Monate war schon der Angriff sehr lebhaft und überall verbreitet, manche Spitzen waren sogar ganz schwarz geworden.

Eisenoxyd, Fe_2O_3 . Innerhalb acht Tagen zeigte sich schon ein wahrnehmbarer Angriff, dessen Farbe in einem Monat rotgoldgelb wurde, auch quantitativ bestimmt¹⁾.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 . In drei Monaten bildete sich eine schwache, rotgoldene, ziemlich weit über die Oberfläche verbreitete Legierung.

Kobaltoxyd, CoO . Nach fünfzehn Tagen wurde schon ein schwacher Angriff konstatiert.

Chromoxyd, Cr_2O_3 . Schon nach einem Monat lebhafter Angriff. Nach fünf Monaten war das Silberblatt durch und durch mit goldähnlicher Farbe legiert, die untern Spitzen waren sogar zerfressen.

Uranuranat, Ur_3O_8 . Durch Glühen von Urannitrat im Sauerstoffstrom bereitet, ergab dasselbe in acht Tagen einen merklichen Angriff; nach fünfzig Tagen hatte sich derselbe weiter verbreitet.

Uransäure, $UO_3 \cdot H_2O$. In zwölf Tagen zeigte sich schon ein merklicherer Angriff als bei dem vorigen Oxyd.

Molybdäntrioxyd, MoO_3 . In fünf Monaten wurde die Oberfläche matt und goldgelb.

Chromtrioxyd, Cr_2O_3 . Schon nach vier Tagen begannen die Ränder goldige Farbe anzunehmen. Die ganze Substanz war mehr oder weniger zerflossen, nach vier Monaten war das Ganze rotgoldig. Es wurde der Versuch in einem mit Chlorcalcium versehenen trockenen Exsikkator wiederholt. Ein sehr schwacher Angriff wurde erst nach fünfzehn Tagen an den Blatträndern beobachtet.

Arsentrioxyd. Sehr schwacher Angriff (goldige Farbe), nach drei Monaten erst (im trockenen Raum) bemerkbar.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 . Der Angriff begann erst nach vier Monaten in trockenem, innerhalb drei Wochen in feuchtem Raume merklich zu werden.

Wismutoxyd, Bi_2O_3 . In fünf Tagen wurden einige Spitzen schwach, in einem Monat deutlich goldig.

Calciumoxyd, CaO . Selbst nach drei Monaten war nichts zu sehen.

Superoxyde.

Baryumsuperoxydhydrat, $Ba(OH)_4 + 6H_2O$. Nach fünfzehn Tagen wurden die Silberländer angegriffen. Die Existenz des Baryums wurde auch in der Bunsenschen Flamme nachgewiesen. Andere Silberblätter,

¹⁾ Diese Zeitschr. 50, 221 (1904).

welche 7—8 cm über dem Superoxyd lagen, waren schon nach fünfzig Tagen, besonders auf der obern Fläche, schwach angegriffen.

Bleisuperoxyd, PbO_2 . Die Silberränder waren schon nach fünfzig Tagen mit rotgoldener Farbe legiert.

Mangansuperoxyd, MnO_2 . Nach sieben Tagen schwacher, nach 21 Tagen starker Angriff der Silberblätter (rotgoldene Färbung).

Hydroxyde.

Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$. Nach vier Monaten merklicher Angriff (rotgoldene Färbung). Das blaue Hydroxyd verwandelt sich mit der Zeit in schwarzes Kupferoxyd.

Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$. Nach drei Monaten starker Angriff (dieselbe Farbe).

Chromhydroxyd, $Cr(OH)_3$. Ähnlich wie beim Eisenhydroxyd. Angriff schon nach fünfzehn Tagen schwach angedeutet.

Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$. Nach fünfzehn Tagen wahrnehmbarer, nach einem Monat starker Angriff.

Strontiumhydroxyd. Innerhalb sieben Tagen wahrnehmbarer, nach einundzwanzig Tagen merklicher Angriff.

Sulfide.

Quecksilbersulfid (rot), HgS . Erst nach acht Tagen wurden die Ränder merklich angegriffen, nach einem Monat sehr starker Angriff bis zur Schwärzung, nach fünfzig Tagen das ganze Blatt goldig mit etwas geschwärzten Rändern.

Kadmiumsulfid, CdS . Merklicher schwacher Angriff nur an den Rändern erst nach zwei Monaten.

Zinnsulfid, ZnS_2 . Musivgold. Das Sulfid wurde anfangs etwa zwanzig Stunden im warmen Raum aufgestellt, weil sich immer eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zeigte. Nachdem dieselbe verschwunden, wurde der Versuch angestellt. Nach zwei Tagen spurenweiser Angriff, nach fünf Tagen sehr bedeutender Angriff, nach fünfzehn Tagen wurde die anfangs rotgoldige Farbe nach und nach purpurn und blau, nach fünfzig Tagen war das ganze Blatt durch und durch angegriffen. Die Analyse ergab neben Schwefel auch Zinn.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 . In fünf Tagen lebhafter Angriff (goldige Farbe), nach fünfzehn Tagen viel stärker bis zur Schwärzung der Ränder.

Arsentrisulfid, As_2S_3 . Schon nach zwei Tagen spurenweiser Angriff, nach acht Tagen wurde der Angriff schon merklicher, und nach

fünf Monaten war das Blatt durch und durch angegriffen; es war recht bunt gefärbt von rosarot bis purpurrot, blau und grau.

Baryumsulfid, BaS . Nach fünf Tagen Anfang des Angriffes, nach zwanzig Tagen waren die Ränder sehr stark angegriffen und goldfarbig bis schwarz gefärbt, nach fünf Monaten war das Blatt überall angegriffen mit dunkelgoldener Farbe.

Bei den Sulfiden, sowie bei Schwefel, bemerkte ich im allgemeinen, je nach der Zeit der Exposition, auf dem Silber die Bildung verschiedener Anlauffarben, welche zuletzt nach längerem Angriff ganz schwarz wurden. Dies ist charakteristisch für Bildung der Sulfide, z. B. tritt es auch auf bei der kürzern oder längern Exposition einer verdünnten Eisen- oder andern Metallsalzlösung in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre.

Haloidverbindungen.

Quecksilberchlorür, $HgCl$, Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, Quecksilberjodid, HgJ_2 , Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$.

Alle diese Salze untersuchte ich unter ganz ähnlichen Verhältnissen. Der Abstand der Silberblätter von dem Salze betrug 5 cm. Nach einem Monate konnte ich einen lebhaften Angriff bei all diesen Quecksilbersalzen beobachten, und zwar bezüglich der Intensität der Einwirkung in folgender Reihenfolge (qualitativ): $HgCl_2$, lebhaft, $HgCl$ noch lebhafter, $Hg(CN)_2$ ebenso wie bei vorigem, HgJ_2 am stärksten.

Kupferchlorür. Nach drei Monaten war die Oberfläche des Silberblattes matt und weissgelblich geworden.

Bleichlorid. Schwacher Angriff in fünfzehn Tagen, nach fünf Monaten sehr stark mit goldähnlicher Farbe.

Bleibromid, $PbBr_2$. Nach fünfzehn Tagen sehr merklicher, nach fünf Monaten sehr starker Angriff; die Farbe golden, die Ränder sogar grau.

Bleijodid, PbJ_2 . Nach fünf Tagen starker Angriff der Ränder, goldfarbig bis schwarz, nach zwanzig Tagen sehr starker Angriff. Farbe blaugrünlich, nach fünf Monaten war das ganze Blatt angegriffen und fast zerfressen. Die Farbe sehr verschieden, goldgelb bis grau.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Äusserst starker Angriff in fünf Tagen, das Silberblatt an vielen Stellen ganz grau.

Eisenchlorid, $FeCl_3$. Nach drei Monaten zeigte sich schon ein sehr starker Angriff. Die Farbe rötlichgold, das Salz grösstenteils zerflossen.

Eisenchlorür, $FeCl_2$. Wie beim Eisenchlorid, doch noch stärker. Eisenchlorür war teilweise oxydiert und zerflossen.

Baryumchlorid, $BaCl_2$. Nach drei Monaten schwach, besonders an den Rändern angegriffen, goldähnliche Farbe.

Baryumradiumchlorid mit 10 % Radiumchlorid. Es wurde 1 g wie oben beim Baryumchlorid genommen und unter ganz ähnlichen Verhältnissen untersucht. Nach drei Monaten leichter Angriff, an den Rändern ziemlich stark und entschieden stärker als beim Baryumchlorid.

Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid. Unter ganz ähnlichen Verhältnissen untersucht. Der Angriff war bei allen sehr bedeutend und über das ganze Blatt verbreitet, beim Jodid viel stärker — nach fünf Tagen schon ziemlich lebhaft — wie beim Bromid, und bei demselben stärker als beim Chlorid. Die Farbe bei allen goldähnlich.

Kaliumfluorid. Spurenweiser Angriff erst nach acht Tagen konstatierbar. Das Salz fing an zu zerfließen.

Man sieht bei allen Halogenverbindungen, dass die Jodide regelmässig stärker das Blattsilber angreifen als die Bromide, und diese letzten wieder stärker als die Chloride.

Silberchlorid. Ich stellte mit diesem Salz Versuche an, um zu sehen, ob es Chlordämpfe entwickelt, und ob diese das Silber leicht angreifen, nach sechs Tagen war nichts zu sehen, nach fünfzehn ein allgemeiner starker Angriff. Die Farbe des Silberblattes wurde, wo es schwächer angegriffen war, goldähnlich, wo stärker, rötlich und endlich purpurn und nach einem Monate an den Spitzen sogar blau. Ein Stück des Silberblattes, welches das Silberchlorid berührte, wurde auch stark goldähnlich bis purpurrot und schwarz gefärbt.

Silberjodid. Nach drei Monaten zeigte das Silberblatt auch nicht die geringste Veränderung.

Nitrate.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$. Nach drei Monaten sehr verbreiteter, schwacher Angriff, goldähnliche Farbe.

Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2$. Sehr verbreiteter, lebhafter Angriff in drei Monaten, goldige Farbe.

Kobaltnitrat, $Co(NiO_3)_2$. Ganz wie bei Nickelnitrat.

Uranynitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$. Nach acht Monaten schwacher, ziemlich verbreiteter Angriff, goldige Farbe.

Wismutsubnitrat, $BiNO_3(OH)_2$. In acht Tagen keine Veränderung, nach einem Monate waren nur an manchen Stellen die Ränder spurenweise angegriffen.

Kaliumnitrat, KNO_3 . Nach zwei Tagen kein Angriff, nach acht sehr schwacher Angriff der Ränder.

Natriumnitrat, $NaNO_3$. Zwei Tage zeigten keinen, acht, spurenweise verbreiteten, ein Monat überall stark verbreiteten Angriff.

Carbonate.

Kupfercarbonat, $Cu_2(OH)_2CO_3$. Nach drei Monaten stark verbreiteter Angriff (rotgoldene Farbe). Manche Ränder sogar purpurrot. Kupfer wurde auch in den Silberblättern analytisch durch Ferrocyankaliumlösung nachgewiesen.

Eisencarbonat, $FeCO_3$. Erst nach sieben Monaten schwacher Angriff an den Silberspitzen.

Kobaltcarbonat, basisch. Noch nach fünf Monaten kein merklicher Angriff.

Nickelcarbonat, basisch. Nach fünfzehn Tagen sehr schwacher Angriff der Silberspitzen, nach fünf Monaten stellenweise ziemlich deutlicher Angriff.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, gefällt. Schon nach zwei Tagen fingen die Spitzen an, eine goldige Farbe anzunehmen, welche nach acht Tagen lebhafter war. In fünfzehn Tagen verbreitete sich der Angriff über die obere Fläche; die Ränder waren fast ganz, fünfzehn Tage später ganz geschwärzt.

Baryumcarbonat, $BaCO_3$. Nach acht Tagen nur die Ränder schwach angegriffen, nach fünf Monaten hatte sich der Angriff verbreitet und ziemlich verstärkt. Baryum wurde am Silberblatt als Baryumsulfat nachgewiesen.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, gefällt. Selbst nach zwei Monaten kein merkbarer Angriff.

Zinkcarbonat, basisch. In fünfzehn Tagen schon schwacher Angriff bemerkbar, und zwar auf der obern Fläche. Nach einem Monate wurde der Angriff lebhafter auf der obern und sehr schwach auf der untern Seite.

Lithiumcarbonat, Li_2CO_3 . Nach fünfzehn Tagen nichts, nach fünf- und vierzig schwacher, an den Rändern ziemlich verbreiteter Angriff. Goldähnliche Farbe. In der Bunsenschen Flamme wurde Lithium im Blatte sehr klar nachgewiesen.

Kaliumcarbonat, K_2CO_3 . Im trockenen Raum war selbst in zwei Monaten nichts zu sehen. Im feuchten waren schon in einem Monat die Spitzen schwach goldfarbig. In der Bunsenschen Flamme liessen die angegriffenen Spitzen sehr deutlich Kalium erkennen.

Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$. In einem Monat schwacher, verbreiteter Angriff.

Natriumcarbonat, Na_2CO_3 . Wie beim Kaliumcarbonat.

Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$. Nach sieben Tagen waren die Ränder schon lebhaft angegriffen, sowie schwach die obere Fläche. Nach fünfzehn Tagen wurde der Angriff überall stark verbreitet, noch stärker in einem Monat.

Sulfate.

Eisensulfat, $FeSO_4 + 7H_2O$. Nach einem Monat war nur an der Spitze, nach drei auch an den Rändern ein sehr schwacher Angriff bemerkbar.

Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$. Nach sieben Tagen schon war ein Angriff der nähern Stellen zu beobachten, welcher im Laufe von zwei Monaten nicht viel zunahm.

Kobaltosulfat, $CoSO_4 + 7H_2O$. Nach sieben Tagen sehr schwacher, doch ziemlich verbreiteter Angriff, welcher in fünfzig Tagen ziemlich stark wurde, besonders stark nur auf der obern Fläche des am höchsten (etwa 4 cm) liegenden Blättchens. Deswegen habe ich die Versuche in der Weise wiederholt, dass ich die Blätter an zwei Stellen anbrachte, so dass das erste nur 2 cm und das zweite 6 cm über dem Kobaltsulfat lag. Nach acht Tagen war nichts zu sehen, nach weitem sechs wurden schon die Ränder der obern Fläche des untern Silberblattes schwach angegriffen, nach fünfundzwanzig Tagen waren beide Blätter schon ziemlich stark angegriffen, aber das oberste Blatt viel stärker und bei beiden die obere Fläche.

Antimonylsulfat, $(SbO_2)_2SO_4$. Nach sieben Tagen war schon ein Angriff der Spitzen bemerkbar, welcher in einem Monate sehr verbreitet und verstärkt wurde; die Farbe golden.

Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$. Nach drei Monaten sehr starker Angriff der untern, direkt über dem Salz liegenden Fläche mit goldähnlicher Farbe.

Baryumsulfat, $BaSO_4$. Nach fünfzehn Tagen war schon der Angriff deutlich. Eine Silberspitze, die das Salz berührte, wurde ganz geschwärzt.

Calciumsulfat, $CaSO_4$. Schon nach zwei Tagen zeigte sich ein schwacher Angriff bei der nur 1 cm hoch über dem Salz liegenden Spitze, nach zwei Tagen war schon der Angriff auch an höher liegenden Stellen merkbar. Nach zwölf war er ziemlich stark bis zur Schwärzung der Spitzen; goldähnliche Farbe.

Phosphate.

Bleiphosphat, $Pb_3(PO_4)_2$, feucht. Nach acht Tagen nichts, nach einem Monate deutlicher Angriff der Ränder; goldähnliche Farbe.

Nickelphosphat, $Ni_3(PO_4)_2 + 7H_2O$. Nach einem Monat sehr schwacher, spurenweiser Angriff der Silberspitzen.

Kobaltphosphat, $Co_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, feucht. Nach sieben Tagen waren

schon die Spitzen angegriffen, nach einem Monate war der Angriff verbreiteter, doch immer schwach.

Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$. Nach zwei Monaten nur sehr schwacher Angriff der Spitzen.

Chlorate.

Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$, feucht. Schon nach zwei Tagen waren die Ränder, welche 3 cm höher als das Salz hingen, schwach angegriffen, in vier Tagen hatte sich der Angriff mehr verbreitet, nach sieben war er stark, und in fünfzehn Tagen war er sehr stark bis zur Schwärzung der Ränder und überall verbreitet. In einem Monate war das Silberblatt ganz goldfarben mit schwarzen Spitzen.

Kaliumchlorat, $KClO_3$. Nach sieben Tagen nichts, nach einem Monate sehr verbreiteter, schwacher Angriff, obschon die Blätter 4 cm hoch und höher lagen.

Chromate.

Bleichromat, $PbCrO_4$. Nach einem Monat sehr schwacher Angriff.

Kaliumchromat, K_2CrO_4 , feucht. Nach fünfzehn Tagen undeutlicher Angriff der Spitzen, nach einem Monat waren die Ränder stark angegriffen und goldfarbig.

Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$, feucht. Nach fünfzehn Tagen sehr schwacher Angriff der nächsten (2 cm) Spitzen. In einem Monat wurde der Angriff sehr verbreitet und die Farbe lebhaft goldähnlich.

Andere Salze.

Ferriarseniat, $Fe_2(AsO_4)_2 + 4H_2O$. Nach drei Monaten waren schon die nächstliegenden (2 cm) Stellen sehr stark und überall angegriffen; goldige Farbe.

Ferriarsenit (basisch), $4Fe_2O_3 \cdot As_2O_3 + 5H_2O$. Ganz wie bei dem Ferriarseniat.

Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Nach einem Monate war erst ein kaum merkbarer Angriff der Spitzen erkennbar, welcher auch im Laufe von drei Monaten nicht viel zugenommen hat.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Nach zwei Tagen wurde schon ein schwacher Angriff bemerkt, nach acht war er schon deutlich, nach einem Monat war er stark und sehr verbreitet; die Farbe goldähnlich.

Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Nach fünfzehn Tagen nur an den nächstliegenden Stellen ein schwacher Angriff einiger Spitzen bemerkbar, nach einem Monat war er sehr stark und verbreitet; goldähnliche Farbe.

Jodsäure, HJO_3 . Nach zwei Tagen war schon der Angriff sehr stark und sehr verbreitet und durch verschiedene Farben, blau, goldig, grau usw. angedeutet. In einem Monat waren die Blätter durch und durch zerfressen und in eine grauschwarze Substanz verwandelt.

Statt des Silbers versuchte ich auch mit verschiedenen Metallblechen, wie Kupfer- und Nickelblech, sowie mit Aluminium- und Goldblättern die Dämpfe zu absorbieren. Doch misslangen alle diese Versuche. Das Goldblatt zeigte nur bei Zinkoxyd und bei Quecksilberoxyd in den vielen Untersuchungen einen äusserst leichten Angriff, der nur durch die Analyse konstatiert werden konnte. Diese spezifische Eigenschaft des Silbers, diese Dämpfe zu absorbieren, ist meiner Meinung nach auf zwei Gründe zurückzuführen, welche sich gewissermassen entgegenstehen. Erstens auf die Widerstandsfähigkeit des Silbers gegen den oxydierenden Einfluss der Luft, wodurch bewirkt wird, dass sich die Silberoberfläche besser mit Metallen und Metalloiden verbinden kann, und zweitens auf die verhältnismässig starke Reduktionsfähigkeit desselben bei der Einwirkung auf verschiedene Verbindungen und die chemische Verwandtschaft zum Schwefel, Arsen, Antimon usw. Zwar ist das Silber als Reduktionsmittel wenig bekannt, doch ist, wie meine Versuche, von welchen bald die Rede sein wird, beweisen, die Reduktionsfähigkeit desselben grösser, als man bis jetzt glaubte.

Was man über diese Eigenschaft bis heute kennt (Dammer, Ladenburg, Musspratt) ist nur folgendes:

Silber verbindet sich bei hohen Temperaturen sehr wahrscheinlich mit Sauerstoff und kann Wasserdampf zersetzen¹⁾, während bei der Abkühlung bis zur gewöhnlichen Temperatur der Sauerstoff wieder entweicht. Der in der Luft enthaltene Schwefelwasserstoff greift das Silber an und verursacht das Anlaufen desselben. Selbst in der Nähe von Phosphorzündhölzern wird Silber gebräunt oder geschwärzt¹⁾. Deswegen umwickelt man Silbergegenstände, um sie vor schwefelhaltigen Dämpfen zu schützen, mit Bleiweisspapier²⁾. Silber in feinzerteiltem Zustand wird, nach Berthin³⁾, beim Erhitzen mit Braunstein, Mennige, Kupferoxyd, -nitrat und -sulfat, Bleinitrat und -sulfat oxydiert. Kupferchlorid⁴⁾ wird durch feinzerteiltes Silber unter Bildung von purpurfarbenem Pro-

¹⁾ Musspratt, Chemie 7, 1646 (1900).

²⁾ Musspratt, Chemie 7, 1647 (1900).

³⁾ Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie 1892, 670—671.

⁴⁾ Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 2, 759 (1894).

tochlorid leicht reduziert. Blankes Silber wird von Alkalichloriden an der Luft im Laufe der Jahre unter Bildung von Alkalicarbonat und Doppelchloriden angegriffen¹⁾. Feinzerteiltes Silber reduziert Kaliumpermanganat langsam, sowie neutrales $Fe_2(SO_4)_3$ ²⁾. In Salmiaklösung und bei Luftzutritt wird Silber schwarz³⁾. Ferricyanide wirken auf Silber ein. Silber löst sich auch beim Kochen mit $Fe_2(SO_4)_3$, sowie mit konzentrierter Jodkaliumlösung.

Das sind die wichtigsten Beispiele der Einwirkung des Silbers bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen mit Salzlösungen. Doch greift es die chemischen Verbindungen im geschmolzenen Zustande viel energischer an. So greift Silber geschmolzenes Natriumchlorid⁴⁾ an, indem unter Entweichen von Natriumdampf etwas Chlorsilber entsteht usw. Es gibt jedoch noch viele andere Fälle, in denen ich fand, dass die Reduktionsfähigkeit und das Einwirken des Silbers auf andere Körper vorkommt, so folgende, bei welchen das Silber als dünnes Silberblatt oder in fein zerteiltem Zustande — durch Fällen desselben aus Silbernitratlösung durch Kupfer — angewandt wurde.

Mit Kaliumchloratlösung — frei von KCl — während zwölf Stunden auf 80° erwärmtes Silber, sowohl in Blätter- als in Pulverform, ergab nach dem Erkalten eine in wenig Ammoniak auflösbare Trübung von Silberchlorid. In Eisenchloridlösung legte ich Silberblätter und Silberpulver. Sie wurden sofort gebräunt und geschwärzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf 80° mit verdünnter Eisenchloridlösung, (ccm $FeCl_3 = 0.005 Fe$) war dasselbe zu 48% zu Eisenchlorür reduziert worden, wie durch Titrierung mittels Zinnchlorür bestimmt wurde. Ein in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Zinnchlorid gelegtes Silberblatt wurde in der Kälte schon gebräunt. Dasselbe tat es in nicht angesäuerter Lösung sofort beim Erhitzen. In gesättigter Kaliumnitrat- sowie Calciumsulfatlösung wurden Silberblätter beim Erhitzen unter Luftzutritt stark geschwärzt. In ganz ähnlicher Weise verhält sich auch feinzerteiltes Silber.

Wenn man zu einer von Suboxyd freien, gesättigten Quecksilbernitratlösung Silberblätter bringt, so wird Silber sofort in der Kälte gebräunt; es löst sich, und gleichzeitig wird das Quecksilbersalz reduziert. Durch Ammoniak bildete sich dann ein weisser Niederschlag, welcher sich bald bräunte und im Überschuss sich grösstenteils, doch nicht

¹⁾ Berthelot, Ann. Chim. Phys. 14, 1205.

²⁾ Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 4, 597 (1894).

³⁾ Musspratt, Chemie 7, 1646 (1900).

⁴⁾ Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie 10, 671 (1892).

ganz wieder auflöste; mit Jodkalium bildete sich anfangs ein grünlich-gelber Niederschlag. Eine gesättigte Quecksilberchloridlösung mit Silberblättern zwei Stunden lang auf 80° erwärmt, wurde zu unlöslichem Chlorür reduziert; erwärmt man eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumbichromatlösung mit Silberblättern längere Zeit, so wird sie zu grünem Chromsulfat reduziert.

Ebenso wird eine verdünnte, mit Salzsäure stark angesäuerte heisse Lösung von molybdänsaurem Natrium¹⁾, welche sehr empfindlich gegen starke Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Wasserstoff in statu nascenti, aber nicht gegen Eisenchlorür ist, in Gegenwart eines Silberblattes sofort durch Bildung von Molybdänblau tiefblau gefärbt. Selbst eine kalte Lösung wird durch das Silber nach einigen Minuten hell himmelblau gefärbt. Ausser mit Lösungen machte ich analoge Versuche mit festen Körpern in ganz trockenem Zustand. Zu diesem Zweck erhitzte ich Silberblätter in einigen Demonstrationszylindern fünf Stunden lang auf 110° und in gleicher Zeit die zu untersuchenden Körper, nämlich Chlorkalium, wasserfreies Kupfersulfat, Baryumsulfat und Eisenoxyd auf 140° , und brachte sie noch heiss in den Zylinder auf die Silberblätter, worauf ich die Zylinder nach der Verstöpselung mit Paraffin luftdicht schloss, so dass keine Feuchtigkeit hinein kommen konnte. Dabei beobachtete ich folgendes. Bei dem Chlorkalium trat anfangs im Laufe von drei Monaten keine Veränderung ein; dann zeigte sich in der nächsten Nähe der von Salz berührten Teile des Silbers goldgelbe Färbung; die Teile, welche das Salz selbst berührten, waren nicht angegriffen. Mit Kupfersulfat schwärzten sich die Berührungsstellen des Silbers sofort in fünf Minuten, während das Gefäss noch warm war, indem sich Schwefelkupfer bildete. Die nicht vom Salz berührten Stellen des Silbers zeigten nach einigen Tagen eine goldige Farbe um dieses herum. Mit Baryumsulfat war Silber schon in einer halben Stunde an den Stellen um das Salz herum stark angegriffen und golden gefärbt, während es an den Berührungsstellen selbst gar nicht angegriffen war. Beim Eisenoxyd war wieder Silber nur im Laufe von drei Monaten wie bei Chlorkalium an den Stellen um das Salz herum angegriffen und goldfarben.

Gleichzeitig wurden Versuche mit Baryum- und Kupfersulfat auf einem Aluminium-, bzw. Goldblatt in ganz ähnlicher Weise angestellt. Selbst nach drei Monaten war keine Spur von einem Angriff zu bemerken.

Aus den letzten Experimenten geht hervor, dass Silber auf trockenes Chlorkalium, Baryumsulfat und Eisenoxyd gar nicht einwirkt, dagegen

¹⁾ Siehe C. Zenghelis, Zur Volumenbestimmung des Zinns usw.: Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2046 (1901).

wird es durch ihre Dämpfe stark angegriffen. Kupfersulfat wird aber direkt von Silber bei etwas hoher Temperatur zu Sulfid reduziert, während bei Baryumsulfat die Anwesenheit von Wasser dazu nötig ist. Durch alle diese Versuche wurde es klar, warum gerade Silber das passendste Element zur Absorption der Metall- und Salzdämpfe ist: weil es die Eigenschaft hat, auf diese Dämpfe reduzierend einzuwirken und sich mit den sie bildenden Elementen zu verbinden. Diese Eigenschaft ist für manche Körper sehr ausgesprochen, so dass Silber in kurzer Zeit durch dieselben angegriffen wird, bei andern jedoch weniger, so dass es sich bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam mit ihnen verbindet.

Was die Bedingungen anbetrifft, unter welchen das Angegriffenwerden des Silbers erleichtert wird, so habe ich wieder das konstatiert, was ich früher beobachtete, nämlich dass die Anwesenheit von Feuchtigkeit und der niedrige Druck begünstigend wirken. Davon überzeugte ich mich durch viele vergleichende Versuche, welche nur qualitativer Natur waren. Einige quantitative Versuche führten mich zu keinem sichern Resultat, wegen der minimalen und kaum wägbaren Menge des aus den Salzen verdampften und mit dem Silber verbundenen Stoffes. Von den verschiedenen Versuchen führe ich nur einige Beispiele an.

Ich machte einen Versuch in trockenem Raume mit Zinkchlorid und legte die Silberblätter auf ein gläsernes Dreieck, dessen zwei Seiten ich unberührt liess, während ich die dritte durch einen Pinsel leicht, vor dem Darauflegen des Silberblattes, befeuchtete. Nach fünfzehn Tagen zeigte sich schon der Angriff der auf der feuchten Seite liegenden Blätter sehr deutlich, während die andern gar nicht angegriffen waren.

Nach einem Monate waren die Blätter schon in eine graue matte Masse verwandelt. Es scheint bei diesem Beispiel wahrscheinlich, dass auch die Zinkchloriddämpfe wasserbegierig sind.

Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen untersuchte ich dann Eisenoxyd, Zinkoxyd und Schwefelantimon, welche sorgfältig getrocknet waren, einerseits unter trockenem, andererseits unter befeuchteten Glocken. Während sich nach acht Tagen bei Eisenoxyd, in fünfzehn bei Zinkoxyd und in drei Tagen beim Schwefelantimon der erste schwache Angriff unter den feuchten Glocken zeigte, trat dieser unter den trockenem beim Eisenoxyd erst nach zwei, beim Zinkoxyd nach drei Monaten und beim Schwefelantimon nach acht Tagen auf. Bei längerem, aber gleichem Zeitraum war immer der Angriff im feuchten Raume stärker als im trockenem.

Von den Versuchen bezüglich der Einwirkung des verminderten Druckes nenne ich folgende. Ich arbeitete mit Quecksilbersulfid, Antimon, Selen usw. und Silberblättern in einfachen Exsikkatoren — ohne hygroskopischen Körper — und in Vakuumexsikkatoren, bei denen das Vakuum (25—30 cm) alle zwei Tage wieder erzeugt wurde. Dabei beobachtete ich, dass bei Quecksilbersulfid das Silberblatt im Vakuumexsikkator in acht Tagen sehr stark, im einfachen nur an den Rändern angegriffen wurde. Beim Antimon wieder im Vakuum nach drei Tagen schon merklicher Angriff, nach fünfzehn Tagen starker Angriff, ohne Vakuum erster bemerkbarer Angriff nach zwölf Tagen, nach einem Monat bedeutender Angriff der Ränder. Beim Selen im Vakuum schon nach zwei Tagen merklicher, nach sieben Tagen sehr starker Angriff der höher liegenden Blätter, ohne Vakuum erst nach sieben Tagen merklicher, in einem Monat starker Angriff.

Ähnliche zu ähnlichen Resultaten führende Versuche stellte ich mit Zinkoxyd, Eisenoxyd, Zinnsulfid, Schwefel, Baryumhydroxyd, Natriumbicarbonat, Kaliumjodid und Jodsäure an.

Ausser dem Einfluss des Vakuums fand ich, dass zum Gelingen der Experimente ein gewisser Raum nötig ist, und dass sie im sehr beschränkten Raume nicht gut gelingen. Experimente in kleinen, 150 ccm fassenden Demonstrationszylindern mit einer grossen Reihe von Körpern ergaben, dass diejenigen Körper, bei welchen in andern Experimenten der Angriff des Silbers mässig stark war, in diesen kleinen Zylindern selbst nach Verlauf von drei Monaten keine oder fast keine Einwirkung stattfand.

Versuche, um den Einfluss des Lichtes zu prüfen, führten mich zu einem negativen Ergebnis. Zu dem Zweck stellte ich Eisenoxyd, Baryumhydrat, Schwefel und Kaliumchlorid einerseits in gelbbraunen Gläsern in einem geschlossenen Schrank und gleichzeitig dieselben Körper in ähnlichen gewöhnlichen Gläsern in einen sehr hellen Raum und konnte während drei Monaten keinen Unterschied bezüglich des Angriffes merken.

Da weiter die zu untersuchenden Körper immer unten und das Silber oberhalb derselben lag, so versuchte ich es mit Eisenoxyd, Chromoxyd, Schwefel und Jodsäure in folgender andern Weise:

In einem geräumigen Glaszylinder befestigte ich in der Mitte den festen Körper und Silberblätter in einem Abstand von 3—4 cm und verfolgte vier Monate lang den Angriff der Silberblätter. Die Dämpfe wirkten nach allen Richtungen auf das Silber ein, und es war mir nicht möglich, mit Sicherheit zu konstatieren, dass die oben liegenden Blätter stärker beeinflusst wurden, obschon ich einen kleinen Unterschied in diesem Sinne zu bemerken glaubte.

Die Verdampfbarkeit aller festen Körper bei gewöhnlicher Temperatur ist in dieser Weise auch experimentell hinreichend nachgewiesen worden, doch kann der Angriff des Silbers durch diese Dämpfe keineswegs als Mass für die Verdampfbarkeit der untersuchten Stoffe dienen, selbst wenn man den Stoffen sehr lange Zeit zur Verdampfung lässt und in der sorgfältigsten Weise quantitative Bestimmungen unternimmt. Der Angriff des Silbers bei der Anordnung unserer Experimente wird der Menge der entwickelten Dämpfe nicht proportional sein, sondern hängt auch von andern Ursachen ab.

Wie die Reihe dieser Versuche ergibt, wird der Angriff hauptsächlich durch drei Ursachen bewirkt.

1. Durch die Verdampfbarkeit des festen Stoffes. Dies ist selbstverständlich und aus vielen Versuchen, besonders aus den Versuchen mit den Elementen, nachweisbar.

2. Durch die chemische Verwandtschaft der einzelnen Bestandteile der Dämpfe zu dem Silber. Das starke Angegriffenwerden des Silbers durch schwefelhaltige Stoffe wie die Sulfide, Halogenverbindungen usw., beweist diesen Einfluss genügend.

3. Durch die Leichtigkeit, mit welcher verschiedene Körper sich in Dampfform zersetzen. Bei der Einwirkung der Körper in absolut trockenem Zustand bemerkte ich, dass die um den festen Körper liegenden und denselben nicht berührenden Silberblättchen durch die Dämpfe sehr stark, während die Stellen, an denen sie den festen Körper berührten, so gut wie gar nicht angegriffen wurden. Es sind also die Dämpfe, welche auf das Silber einwirkten. Die Dämpfe können gewiss direkt das Silber als solches angreifen, doch kann man als viel wahrscheinlicher annehmen, dass die Dämpfe in diesem äusserst verdünnten Zustand sich mehr oder weniger in einer gewissen Dissociation befinden, wie ich das auch in meiner ersten Mitteilung über dasselbe Thema behauptete. Viele Beobachtungen sprechen für diese Annahme. So ist bei der Einwirkung der Dämpfe der Metalloxyde das Silber nur mit dem Metall verbunden, was besonders aus dem metallischen Glanz des Silbers hervorgeht.

Weiter wurde bemerkt, dass bei Körpern, welche als verhältnismässig leichter zersetzbar gelten, der Angriff bedeutender war, als bei andern verwandten Körpern. So greift Natriumthiosulfat das Silber viel leichter an als Natriumsulfit, die Doppelalkalicarbonate leichter als die neutralen, und Körper, welche bei nicht zu hoher Temperatur zersetzbar sind, wie Jodsäure, Quecksilberoxyd usw., greifen auch bei gewöhnlicher Temperatur das Silber viel stärker an. Für diesen Schluss spricht

auch die bei vielen Stoffen konstatierte Eigenschaft, dass ihre Dämpfe die obere und höher liegende Oberfläche des Silberblattes zunächst angreifen, obschon es viel natürlicher wäre, dass die zugekehrte und ihnen am nächsten liegende Oberfläche angegriffen würde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Dämpfe einer nachträglichen Dissoziation unterliegen und nicht immer direkt nach ihrer Entstehung auf das Silber reagieren.

Die Annahme einer weitem Dissociation bei so ausserordentlich grosser Verdünnung ist auch keineswegs unbegründet.

Berthelot hat gefunden dass beim Reiben der Metalle dieselben besondere Düfte aussenden¹⁾. Er hat mit Recht diese Erscheinung auf die Verdampfung kleinster Metallteilchen zurückgeführt, was mit unsern Untersuchungen übereinstimmt; doch haben die Metalle keinen eigenen Geruch. Soviel ich weiss, sendet solche Gerüche ausser Zinn kein anderes Metall ohne Reibung aus, auch wenn man den Staub desselben durch die Nase einleitet. Eine ähnliche Erscheinung ist jedoch bei allen wohlriechenden Körpern nach den Untersuchungen von J. Aitken vorhanden; dieser Forscher hat gezeigt, dass die verschiedenen Gerüche gasartiger Natur sind, und dass sie einen ganz andern Eindruck auf das Geruchsorgan ausüben als die wohlriechende Substanz selbst. Das ist ein Beweis dafür, dass die Gase in dieser Verdünnung ihre Eigenschaften etwas verändern, welches sich nur durch die Annahme einer Dissociation erklären lässt. Doch spricht noch viel stärker dafür die durch die Entdeckung der Radioaktivität hervorgerufene neue Auffassung der Materie.

Die erste Tatsache, welche zur Annahme eines neuen Zustandes der Materie Veranlassung gab, war die Entdeckung der Kathodenstrahlen. Dieselben werden jedoch, ebenso wie die durch dieselben hervorgegerufenen Strahlungen, nur aus Gasen erzeugt, welche sich im extrem verdünnten Zustand befinden. Das ist schon eine Andeutung dafür, dass man, um diese neuen Arten von Materie zu bekommen, zu welchen manche Strahlungen gehören, sie aus dem Gaszustand, und zwar in grösster Verdünnung gewinnen muss. Da die Strahlungen, welche die aktiven Körper aussenden, derselben Natur sind, wie die durch den Durchtritt der Elektrizität durch äusserst verdünnte Gase erzeugten Strahlungen, so wäre auch sehr natürlich anzunehmen, dass dieselben nicht direkt aus den festen Körpern hervorgehen, sondern aus den von diesen entweichenden Dämpfen. Die von den radioaktiven Körpern ausgesendete Emanation ist nichts anderes als ein Gas, welches zuerst α und

¹⁾ Compt. rend. 1904, 21. Mai.

dann β und γ Strahlen aussendet. Nach der durch starkes Erhitzen bewirkten Entfernung dieser Emanation nimmt die Aktivität des Radiums sehr ab, und es sendet anfangs nur α -Strahlen, nämlich diejenigen Strahlen aus, welche das erste Stadium der Dissociation der Emanation bilden und ursprünglich keine Ionen, sondern ungeladene Gasteilchen sind; was kann dies anderes bedeuten, als dass sich eine neue Emanation bildet — und sie bildet sich immer, wie bekannt —, welche sich wieder teilweise zu dissociieren beginnt. Dieselbe Erklärung kann auch die von Melander¹⁾ in letzter Zeit auf Grund photographischer Versuche gemachte Beobachtung finden, dass alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur violette und ultraviolette Strahlen in ganz schwachem Mass aussenden, und dass die Strahlung mit der Temperaturerhöhung wächst. Die von Thomasina beobachtete Pyroradioaktivität, welche durch Verdampfung kleinster Metallteilchen hervorgerufen wird, so wie Wehnelts²⁾ Beobachtungen über den Austritt negativer Ionen aus verschiedenen Oxyden sind vielleicht in ähnlicher Weise zu erklären. Die Emanation, wie man sie zuletzt erhält und durch Abkühlung in einer Röhre auf eine gewisse Zeit aufbewahren kann, wird nicht als solche direkt gebildet. Wie Rutherford fand, entstehen stufenweise verschiedene Emanationsarten, bis sie endlich zu den bekannten umgewandelt werden, und wie er in seinen letzten Arbeiten³⁾ annimmt, zerfällt die Radiumemanation in sechs verschiedene Umwandlungsprodukte. Ganz ähnliche Anschauungen vertritt auch Ramsay bezüglich des Thoriums⁴⁾. Es spricht auch zu gunsten dieser Annahme die von Boltwood gemachte Beobachtung, dass der Wirkungsbereich der Aktivität mit dem Fortschritt der Zersetzung (Emanation — *Ra A* — *Ra C*) wächst⁵⁾. Die Radioaktivität ist aber keine ausschliessliche Eigenschaft der wenigen Körper, welche gewöhnlich als radioaktiv bezeichnet werden. Es ist durch die Arbeiten von Campbell⁶⁾ sehr wahrscheinlich geworden, dass alle Metalle, sowie ihre Salze in geringem Mass ähnliche Strahlungen aussenden. Ferner ist es G. Le Bon⁷⁾ gelungen, solche Strahlungen durch den Lichteffect auf Metallbleche und andere Körper und durch chemische Reaktionen zu bekommen.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 17, 705.

²⁾ Wied. Ann. 14, 425—467.

³⁾ Phil. Mag. 10, 290 (1905).

⁴⁾ Journ. Chim. Phys. 3, 617 (1905).

⁵⁾ Chem. Centralblatt 1906, II, 215.

⁶⁾ Chem. Centralblatt 1905, I, 1295; 1906, I, 809; II, 4.

⁷⁾ L'évolution de la matière 1905, 142—144. 308. 344. 349 usw.

Thomson¹⁾ behauptet sogar und hat experimentell bestätigt, dass die meisten Körper in der Natur, wie Sand, Tonschichten, natürliche Niederschläge und besonders Mineralwässer die Fähigkeit besitzen, Emanationen zu erzeugen. Rutherford nimmt ferner an, dass es radioaktive Umwandlungen ohne Aussendung wirksamer Strahlen gibt, und dass vielleicht alle Körper sich umwandeln und unwirksame Strahlen aussenden²⁾).

Durch die Annahme, dass die Radioaktivität nicht direkt aus den festen Körpern entweichen kann, sondern erst aus den aus denselben in minimalem Mass entweichenden Dämpfen, welche in diesem äusserst verdünnten Zustand teilweise sich leicht dissociieren können und zuletzt in Emanationen und Strahlungen endigen, kann man auch die seltene Erscheinung der langsamen Dissociation der radioaktiven Körper erklären, dass sich nämlich durch die minimale und fast konstante Bildung von Dämpfen, welche in jedem Augenblick entweichen, erst die Emanation und Radioaktivität erzeugen soll. Dafür spricht auch unsere Beobachtung (siehe oben), dass das radiumhaltige Baryumchlorid in grösserm Massstabe das Silber durch seine Dämpfe angreift, als das radiumfreie. Man kann daraus schliessen, dass die Radiumsalze zu den verhältnismässig leicht verdampfenden festen Körpern gehören. Deswegen darf man auch kein zu grosses Vertrauen auf die Berechnungen setzen, welche man über die Lebensdauer des Radiums angestellt hat, die ausserdem untereinander ungeheure Abweichungen zeigen und keine Rücksicht auf die langsame Verdampfung der Radiumsalze nehmen. Auch die von Landolt³⁾ beobachteten minimalen Gewichtsabnahmen bei vielen von seinen Versuchen sind vielleicht durch äusserst minimale Verdampfung der untersuchten Körper erklärlich.

Wenn man annimmt, dass das Radium erst verdampfen muss, bevor es nach der stufenweisen Dissociation der Dämpfe in Strahlungen ausgeht, so wird die Verdampfung immer kleiner, je kleiner die Menge des verdampfenden Körpers wird, und das Radium wird erst dann von der Erde verschwinden, wenn auch alle andern Körper verschwunden sind, welche, wie meine Versuche zeigten, langsam verdampfen und sich vielleicht auch nachher dissociieren können. Es ist dann auch kein Grund mehr vorhanden, den Ursprung des Radiums im Uran oder in einem andern der bekannten Elemente zu suchen.

¹⁾ Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 391—397 (1904).

²⁾ Phil. Mag. 10, 167—176 (1906).

³⁾ Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wissensch. 1906, I, 15 Febr.