



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





62  
2  
-









**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**



**BAND XXXX.**









**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

ZWEITE REIHE.

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

---

ZEHNTER BAND.

---

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

---

LEIPZIG, 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

**ANNALEN**  
DER  
**PHYSIK**  
UND  
**CHEMIE.**

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORF.**

VIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SECHSZEHNTER.

---

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

---

LEIPZIG, 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

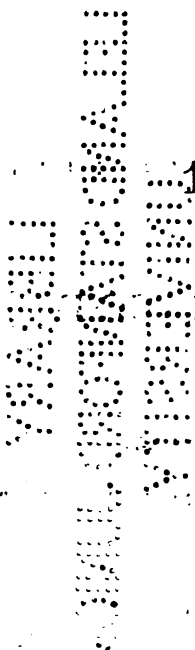


UNCLASSIFIED

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

111484



CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

# I n h a l t

des Bandes XXXX der Annalen der Physik und Chemie.

---

## Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge, nebst Beschreibung eines Versuchs über das Herausfallen des Schenkelkopfs aus der Pfanne im luftverdünnten Raum; von W. und E. Weber. . . . .	1
II. Versuche über den Widerstand ausströmender Luft bei Oeffnungen in dünnen Wänden und kurzen cylindrischen Ansätzen; von H. Buff. . . . .	14
III. Ueber Barometer- und Thermometerskalen; von W. Weber. . . . .	27
IV. Ueber die Construction des Thermometers; von F. Rudberg. . . . .	39
V. Einfache Construction eines Differential-Barometers; von H. Kopp. . . . .	62
VI. Ueber Becquerel's einfache Sauerstoffkette; von M. H. Jacobi. . . . .	67
VII. Ueber die Eigenschaft der negativen Electricität, schneller als die positive in die Luft zu entweichen; von Belli. . . . .	73

VI

	Seite
VIII. Ueber das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen Quecksilberlösungen; von H. Rose. . . . .	75
IX. Ueber die Bereitung des Eupions; von H. Hefs. . . . .	94
X. Ueber das Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds gegen mehre Bestandtheile des thierischen Organismus; von C. G. Mitscherlich. . . . .	106
XI. Vorläufige Bemerkungen über die Bestandtheile des Meerwassers, besonders in Rücksicht auf den Gypsgehalt desselben; von P. A. v. Bonsdorff. . . . .	133
XII. Einfluß des Luftdrucks auf den Meeresspiegel; von Daussy. . . . .	138
XIII. Veränderte Construction des Geothermometers und Temperaturbestimmungen in dem Bohrluch zu Pitzpuhl; von G. Magnus. . . . .	139
XIV. Beobachtung an Spinnweben, und Mittel, auf schwingenden Oberflächen die diesen parallelen Bewegungen sichtbar zu machen; von F. Strehlke. . . . .	146
XV. Ueber ein aus fossilen Infusorien bestehendes, 1832 zu Brot verbackenes Bergmehl von den Gränzen Lapplands in Schweden; von G. Ehrenberg. . . . .	148
XVI. Bemerkung über astatische Magnetnadeln; von F. Minding. . . . .	151
XVII. Ueber die Zusammensetzung des Berthierits von Bräunsdorf bei Freiberg; von C. Rammelsberg. . . . .	153
XVIII. Klima von Griechenland. . . . .	156
XIX. Ueber den angeblich auf die Kirche Monte Oliveto in Florenz herabgefallenen Meteorstein; von Benzenberg. . . . .	160

Zweites Stück.

I. Geognostische und physikalische Beobachtungen über die Vulkane des Hochlandes von Quito; von Alexander von Humboldt. . . . .	161
II. Neue Beobachtungen über Erregung und Aufhebung der Passivität des Eisens; von E. F. Schönbein . . . . .	193
III. Neue Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensture und Wasser; von P. A. v. Bonsdorff. . . . .	207

## VII

	Seite
IV. Ueber die Scheidung des Iridiums zum technischen Gebrauch, im Großen, aus den Rückständen von der Scheidung des Platins in Petersburg; von Frick. . . . .	209
V. Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik als Bestandtheil enthalten; von G. R. Bunsen. . . . .	219
VI. Neue Untersuchung über das brennbare Chlorplatin; von W. C. Zeise. . . . .	234
VII. Organische Analyse des Fibrins, Eiweißstoffes und der Gallerte von verschiedenen Thieren, als Fortsetzung und Beleuchtung der chemischen Untersuchung der Seide; von G. J. Mulder. . . . .	253
VIII. Ueber die Substitutionstheorie des Hrn. Dumas und über die Constitution des Aethers; von J. Liebig. . . . .	292
IX. Ueber die veränderten Reactionsercheinungen, welche einige organische, den Metallgiften beigemengte Stoffe hervorbringen; von J. F. Simon. . . . .	305
X. Chemische Untersuchung eines Silberkupferglanzes von Rudelstadt in Schlesien; von Th. Sander. . . . .	313
XI. Cyankalium ein zufälliges Product bei der Bereitung des Gußeisens in Hohöfen; von Th. Clark. . . . .	315
XII. Notizen. 1) Actinometer, S. 318. — 2) Sternschnuppen, S. 318. — 3) Kälte in Westindien, S. 319. — 4) Bergmehl in China, S. 319.	

:|o|

### Drittes Stück.

I Ueber einige Wirkungen der Reibungs-Elektricität im Verhältniß zu ihrer Anhäufung; von P. Riefa. . . . .	321
Maafs der Quantität der angehäuften Elektricität, S. 323. — Abstofsung einer anliegenden Kugel von der Innenseite einer Batterie, S. 326. — Abstofsung einer entfernten Kugel, S. 330. — Abstofsung einer anliegenden Kugel, die zugleich von einer nahestehenden, nicht elektrisirten angezogen wird, S. 330. — Schlagweite der angehäuften Elektricität, S. 332. — Erwär-	

VIII

	Seite
mung im Schließdraht einer Batterie, S. 335. — Ablenkung einer Magnetaedel durch denselben, S. 348.	
II. Untersuchung über die voltasche Elektrizität; von A. de la Rive. . . . .	355
III. Einige Beobachtungen über das Verhalten der salpêtrichten Säure zu dem Wasser, und eine damit in Verbindung stehende eigenthümliche Dampfbildung; von C. F. Schönbein. . . . .	382
IV. Ueber den Siedpunkt gemischter Flüssigkeiten. . . . .	394
V. Ueber eine neue Reihe flüchtiger Chlorverbindungen; von H. Rose. . . . .	395
VI. Ueber schwefelsaures Ceroxydul; von Otto. . . . .	404
VII. Zur Theorie der Amide, besonders des Oxamids; von L. Löwig. . . . .	407
VIII. Beiträge zur Kenntniss des Arsens und seiner Verbindungen; von J. F. Simon. . . . .	411
IX. Notiz über Becquerel's chemisch-wirkende galvanische Kette, die keine Temperatur-Erhöhung hervorbringt; von C. H. Pfaff. . . . .	443
X. Chemische und Krystallonomische Beobachtungen, von M. L. Frankenheim. . . . .	447
XI. Ueber den Unterschied positiver und negativer einaxiger Krystalle bei circularer und bei elliptischer Polarisation; von H. W. Dove. . . . .	457
XII. Ueber die Polarisation des Lichts durch Spiegelung an Krystallen; von Mac-Cullach. . . . .	462
XIII. Beobachtungen über das Nordlicht vom 18. Februar 1837	464
1) in <i>Göttingen</i> von B. Goldschmidt. (Aus einem Schreiben an Hrn. A. v. Humboldt), S. 464.	
— 2) in <i>Gotha</i> und in <i>Halsbrücke</i> bei Freiberg, nach Mittheilung von K. E. A. v. Hoff, S. 468. — 3) in <i>Gnadenfeld</i> bei Koesel, von Kölbng, S. 472. — 4) in <i>Köln</i> , von A. Leist, S. 475. — 5) Auswärtige Beobachtungen, S. 481.	



IX

	Seite
XIV. Erscheinungen an zweiaxigen Krystallen in circular polarisirtem Licht; von H. W. Dove. . . . .	482
XV. Notiz über die in den Nächten vom 12.—14. Nov. 1836 zu Braunsberg beobachteten Sternschnuppen; von L. Feldt.	484
XVI. Unerwarteter Wasser-Ausbruch zu Hegermühl bei Neustadt-Eberswalde. . . . .	486
XVII. Vermischte Notizen. . . . .	490
1) Durchbruch des Bosphorus, S. 490. — 2) Hebung der Westküste von Schottland, S. 491. — 3) Artesische Brunnen in Württemberg, S. 491. — 4) Periodische Salzquelle der Saline zu Kissingen, S. 494. — 5) Entwurf zu einem riesenhaften Brunnen, S. 495. — 6) Temperatur der Quellen von Griechenland, S. 495.	

Viertes Stück.

I. Photometrisches Verfahren, die Intensität der ordentlichen und außerordentlichen Strahlen, so wie die des reflectirten Lichts zu bestimmen; Bemerkungen zu Hrn. Cauchy's Vervielfältigung des Lichts in der totalen Reflexion; Reproduction der Fresnel'schen Formeln über totale Reflexion u. s. w. Aus einem Schreiben an den Herausgeber von F. E. Neumann. . . . .	497
II. Untersuchungen über die Voltasche Elektricität; von A. de la Rive. (Schluß.) . . . . .	515
III. Ueber Klirröne; von A. Seebeck. . . . .	539
IV. Ueber die Verstärkung des Lichts nach Drummond's Methode, und die Anwendung des so verstärkten Lichts statt des Sonnenmikroskops; von C. H. Pfaff . . . . .	547
V. Ueber die Construction des Thermometers; von F. Rudberg. (Schluß.) . . . . .	562
VI. Temperaturdifferenz zwischen Granit und Thonschiefer in Coruwaller Gruben. . . . .	582

	Seite
VII. Ueber die im Blute enthaltenen Gase, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure; von Gustav Magnus. . . . .	583
VIII. Ueber den Zusammenhang der optischen Eigenschaften des Bergkrystalls mit ihren äußeren krystallographischen Kennzeichen; von H. W. Dove. . . . .	607
IX. Einige Bemerkungen über die chemische Beschaffenheit der irisirenden Metallflächen Nobili's; von C. Schönbein. . . . .	621
X. Eine neue Volta'sche Batterie, eine Abänderung der von Hrn. Faraday empfohlenen; von J. Young. . . . .	624
XI. Ueber die Wirkungen einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd geladenen Volta'schen Säule; von Hrn. Warren de la Rue. . . . .	628
XII. Ueber Auffindung kleiner Mengen von Chlormetallen in großen Mengen von Brom- und Jodmetallen; von H. Rose. . . . .	632
XIII. Ueber den aus mikroskopischen Kiesel-Organismen gebildeten Polirschiefer von Oran in Afrika; von C. G. Ehrenberg. . . . .	636
XIV. Ueber den Jura in Deutschland; von L. v. Buch. . . . .	638
XV. Ueber die Goldausbeute am Altai. Aus einem Briefe an den Herausgeber von A. v. Humboldt. . . . .	641
XVI. Elektrische Funken, erhalten mittelst des Zitterrochens und mittelst der thermo-elektrischen Kette, von Santi Linari. . . . .	642

### Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. Weber, Fig. 1 S. 31; Fig. 2 S. 34; Fig. 3 S. 38. — Rudberg, Fig. 4, S. 43; Fig. 5 S. 60; Fig. 6, S. 61; Fig. 7 S. 572. — Kopp, Fig. 8, S. 63. — Jacobi, Fig. 9, S. 68. — Schönbein, Fig. 10 u. 11, S. 194. — Strehlke, Fig. 12 u. 13, S. 147. — Minding, Fig. 14, S. 151; Fig. 15, S. 152.
- Taf. II. De la Rive, Fig. 1. u. 2, S. 379; Fig. 3, S. 380. — v. Hoff, Fig. 4, S. 471. — Pfaff, Fig. 5, S. 552. — Fig. 6 u. 7, A, B, S. im nächsten Heft. — Dove, Fig. 8, 9, S. 608; Fig. 10, S. 614; Fig. 11, 12, S. 611; Fig. 13, S. 618; Fig. 14, S. 610. — Fig. 15 bis 20 im nächsten Heft.
- Taf. III. Young, Fig. 1 bis 5, S. 625 bis 627. — De la Rue, Fig. 6 bis 10, S. 630.

- I. *Ueber die Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge, nebst der Beschreibung eines Versuchs über das Herausfallen des Schenkelkopfs aus der Pfanne im luftverdünnten Raume<sup>1</sup>); von Wilhelm Weber in Göttingen und Eduard Weber in Leipzig.*

So wie man bei einem Mühlwerke, zum Beispiel bei einer Handmühle oder Wassermühle, aus der beobachteten und gemessenen Bewegung auf die Kräfte zurückzuschliessen kann, die der Arbeiter, oder das die Mühle treibende Wasser ausübt, eben so muss es auch gelingen, durch Beobachtung und Messung gewisser Bewegungen des menschlichen Körpers auf die Kräfte zurückzuschliessen, die zu ihrer Hervorbringung nothwendig waren, gleichgültig, woher diese Kräfte rühren, sey es von einem lebendigen Wesen, oder bedingt durch Naturge-

1) Folgender Aufsatz ist der Auszug aus einem Vortrage, den Prof. W. Weber bei Gelegenheit der Versammlung der deutschen Naturforscher in Jena hielt, indem er die eben erschienene Schrift vorlegte: »Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge, eine anatomisch-physiologische Untersuchung von den Brüdern Wilhelm Weber, Professor in Göttingen, und Eduard Weber, Prosector in Leipzig; nebst einem Hefte mit 17 Tafeln anatomischer Abbildungen. Göttingen, bei Dietrich, 1836.« — Der Inhalt dieser Schrift veranlasste Hrn. Alexander von Humboldt die Verfasser aufzufordern, über die darin nachgewiesene Aequilibrirung des am Rumpfe hängenden Beins durch den Druck der atmosphärischen Luft, einen neuen Versuch zu machen, welcher zu einer Erklärung der grossen Ermüdung der Beine beim Gehen auf sehr hohen Bergen führte. Dieser Versuch wurde in Berlin wirklich angestellt, und soll zum Schlusse dieses Aufsatzes beschrieben werden. P.

setze. Es ist aber nicht möglich, alle Bewegungen des menschlichen Körpers auf diese Weise zu erforschen und dadurch zu einer vollständigen Mechanik aller Theile zu gelangen, sondern man muß nur diejenigen Bewegungen auswählen, deren Untersuchung übersehbar und nützlich werden kann, Bewegungen, die in einem einfachen Zusammenhange unter einander stehen und regelmäßig fort dauern oder wiederkehren.

Solcher Bewegungen giebt es aber im menschlichen Körper nicht bloß eine, sondern mehrere, z. B. die regelmäßigen und fortwährend sich wiederholenden Bewegungen des Athmens und die des Pumpwerks, wodurch das Blut fortbewegt wird, — des Herzens. Hieher gehört auch der Mechanismus der Gehwerkzeuge, wovon jeder nicht nur den Zweck kennt, sondern auch weiß, wie regelmäßig und wie lange die Bewegungen desselben fort dauern und sich wiederholen können. Die Mechanik der Arme ist in dieser Beziehung der Mechanik der Beine nicht zu vergleichen; denn man sieht zwar bei Handwerkern und Handlangern Stunden lang den Mechanismus der Arme in regelmäßiger Wirksamkeit; es giebt aber keine solche Wirksamkeit der Arme, die bei allen Menschen auf gleiche Weise stattfindet, und als einziger wahrer Zweck des ganzen Mechanismus betrachtet werden könnte.

Wir wollen in diesem Aufsätze zuerst die einfachsten Thatsachen vor die Augen führen, die uns besonders Veranlassung gegeben, die Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge einer mehr physikalischen Betrachtung zu unterwerfen, als bisher geschehen war. Sodann wollen wir in wenigen Sätzen auszusprechen versuchen, wie es uns gelungen ist, geleitet durch diese Thatsachen, eine physikalische Ansicht von dem ganzen Mechanismus der Gehwerkzeuge zu begründen.

1) Thatsachen zur Begründung einer Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge.

*Erste Thatsache.* Beim schnellsten Gehen ist die Schrittdauer der halben Dauer einer Schwingung des nur von seiner Schwere getriebenen, als Pendel schwingenden Beines gleich.

Es ist ein einfacher physikalischer Versuch, den wir gemacht haben, von einem Leichname ein Bein abzuschneiden und durch die Mitte seines Schenkelkopfs eine Axe zu schlagen, um welche man das Bein wie ein Pendel schwingen läßt. Die Bewegungen des Beins sind unter diesen Verhältnissen von den eigenthümlichen Kräften, die sonst einem organischen Wesen zukommen, ganz unabhängig, und folgen, wie bei einem Pendel, nur den Gesetzen der Schwere. Mißt man unter diesen Verhältnissen die Schwingungsdauer des Beins, und vergleicht diese rein physikalische Angabe mit der gemessenen Dauer der Schritte beim schnellsten Gehen (bei einem lebenden Menschen von gleicher Größe wie jener Leichnam), so ergibt sich die oben angeführte merkwürdige Thatsache, daß die Schrittdauer der halben Dauer einer Schwingung gleich ist <sup>1)</sup>. Wir haben diese Thatsache benutzt, um das Tempo der Schritte beim schnellsten Gehen bei verschiedenen Menschen vorauszusagen, wozu es hinreichte, die Schwingungsdauer ihrer Beine, während sie schlaff am Rumpfe hingen, nachdem sie angestoßen worden waren, zu messen, und haben die Voraussage immer bestätigt gefunden. Diese Thatsache verhält sich gerade so, als ob die Annahme richtig sey, daß bei diesem schnellsten Gehen das Bein, nachdem es beim Gehen hinten vom Fußboden aufgehoben worden ist, so lange es, ohne den Boden zu berühren, vom übrigen Körper fortgetragen wird, wie ein Pendel, bloß von seiner Schwere getrieben, schwinde, und bei jedem Schritte,

1) Eine Schwingung nennen wir die Bewegung, wodurch ein Pendel seinen Schwingungsbogen einmal durchläuft.

nachdem es eine halbe Schwingung gemacht hat, in dem nämlichen Augenblicke auf den Boden gesetzt werde, wo das andere (hintere) Bein, vom Boden gehoben, zu schwingen beginnt. Nimmt man demnach an, daß das Bein, selbst beim schnellsten Gehen, sich wie ein Pendel verhalte, und, so lange es am übrigen Körper hängt und den Fußboden nicht berührt, nur durch die Schwerkraft, ohne Anstrengung der Muskeln, bewegt werde, so wird es um so mehr wahrscheinlich seyn, daß das Bein auch bei langsamem Gehen sich eben so verhalte, nur mit dem Unterschiede, daß das Bein dann bei jedem Schritte auch wohl mehr als eine halbe Pendelschwingung mache und auf den Fußboden früher niedergesetzt werde, als das andere (hintere) Bein von dem Fußboden erhoben wird.

*Zweite Thatsache.* Beim schnellsten Gehen ist die Schrittlänge halb so groß, wie die größte Spannweite beider Beine (d. i. halb so groß, wie der Zwischenraum zwischen beiden Füßen, wenn das eine Bein möglichst weit nach vorne, das andere eben so nach hinten ausgestreckt wird). Diese Thatsache verhält sich ganz so, wie wenn bei jedem Schritte des schnellsten Gehens ein Augenblick käme, wo das hintere Bein möglichst nach hinten, gleichzeitig aber das vordere Bein nicht eben so möglichst weit nach vorn ausgestreckt wäre, sondern vielmehr in diesem Augenblicke gerade senkrecht stände; denn alsdann ergibt sich von selbst, warum der Zwischenraum zwischen beiden Füßen, d. i. die Schrittlänge, beim schnellsten Gehen gerade halb so groß sey, wie wenn die beiden Beine gleichzeitig möglichst nach vorne und nach hinten gestreckt werden; denn im letzten Falle schliessen die beiden Beine mit dem Boden ein gleichschenkliges Dreieck ein, dessen Grundlinie durch ein von dem gegenüberliegenden Winkel gefälltes Perpendikel halbirt wird.

*Dritte Thatsache.* Die Schenkelköpfe, von denen der obere Theil des Körpers getragen wird, bewegen

sich auch beim schnellsten Gehen fast genau in horizontaler Bahn fort, und tragen den Rumpf fast immer in gleicher Höhe über dem Fußboden hin. Diese Thatsache verhält sich ganz so, als wenn die Kraft, mit welcher sich das stehende Bein zu verlängern strebt, so groß wäre, daß, wenn sie nach dem Parallelogramme der Kräfte in horizontale und verticale Seitenkräfte zerlegt wird, die letztere allein das Gewicht des Körpers gerade aufhübe oder trüge.

Diese drei Thatsachen, und was sich daraus unmittelbar folgern läßt, enthalten gerade, was man zur Begründung einer Theorie nöthig braucht, nämlich die Principien, aus der Lage der Theile die Kräfte, von denen sie bewegt werden, zu berechnen, und die Kenntniß der Lage der Theile in einem bestimmten Augenblicke, der als Anfangspunkt betrachtet wird. Die erste und dritte Thatsache geben nämlich die Principien an die Hand, aus der Lage des schwebenden und stehenden Beins die jenes Bein und den Rumpf horizontal beschleunigende Kraft zu berechnen; die zweite Thatsache dagegen lehrt die gleichzeitige Lage der beiden Beine für einen gegebenen Augenblick jedes Schrittes kennen.

2) **Kurzgefaßter Ausspruch der vier Hauptsätze der auf obige Thatsachen begründeten Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge.**

*Erster Satz.* Die Bewegung der Schenkelköpfe — der dritten Thatsache gemäß — als horizontal vorausgesetzt, und die Richtung der Streckkraft, mit welcher das stehende Bein sich zu verlängern strebt, durch die Lage des Beins dargestellt, kann man das Gesetz des Parallelogramms der Kräfte in Anwendung bringen und aus der Lage jenes Beins (weil die verticale Seitenkraft das Gewicht des Körpers gerade aufheben muß) die horizontale Seitenkraft, d. i. die den Körper horizontal beschleunigende Kraft, oder den Gewinn an lebendiger Kraft (in

physikalischem Sinne), den der Körper in jedem Augenblicke durch das stehende Bein erhält, berechnen.

*Zweiter Satz.* Die anfängliche Lage der Beine (wie sie in dem Augenblicke stattfindet, wo das hintere Bein vom Boden aufgehoben wird, und folglich das vordere Bein — der zweiten Thatsache gemäß — senkrecht steht und den Körper allein trägt) vorausgesetzt, ist die Größe des Schrittes und die Elongationsweite des am Rumpfe hängenden, seine Schwingung beginnenden Beins gegeben, und es läßt sich das Pendelgesetz unmittelbar auf das schwingende Bein in Anwendung bringen, und die Zeit folgern, wie lange das Bein schwingen müsse, bis es aufgesetzt werde, oder die Zeit, in welcher der vom Beine, als einem vom Rumpfe fortgetragenen, schwingenden Pendel, zurückgelegte Weg, einem Doppelschritte gleich wird.

*Dritter Satz.* Die anfängliche Lage (in welcher, der zweiten Thatsache gemäß, das vordere Bein senkrecht stehen soll) als *wiederkehrend* mit jedem Schritte vorausgesetzt, ergiebt sich die Bedingung, unter welcher allein das Gehen möglich ist, nämlich: jene Zeit, wo das Bein, bloß von seiner Schwere getrieben, schwingt, bis zum Auftreten auf den Boden, darf nicht kleiner als eine halbe Schwingungsdauer des Beins seyn (denn sonst würde das schwingende Bein gar nicht wieder bis zur senkrechten Lage gelangen und die anfängliche Lage beim folgenden Schritte nicht wiederkehren).

*Vierter Satz.* Da man den Aufwand oder Verlust an lebendiger Kraft (in physikalischem Sinne), der beim Gehen stattfindet, aus der Betrachtung des im Anfange des Schrittes ruhenden, gegen Ende (vor dem Wiederauftreten) bewegten Beins kennen lernt (weil die lebendige Kraft, die dieses Bein zuletzt besitzt, durch dessen Auftreten auf den Boden verloren geht), so kann man die Bedingung des gleichmäßigen Fortgangs angeben, welche darin besteht, daß dieser Verlust an lebendiger Kraft



dem Gewinne an lebendiger Kraft durch das stehende Bein, wie er im ersten Satze bestimmt worden ist, gleich seyn müsse.

Hieraus ergeben sich die Gesetze des Gehens, welche sich näherungsweise in drei sehr einfache Gleichungen zwischen vier beim Gehen variablen Größen zusammenfassen lassen. Diese vier beim Gehen variablen Größen sind nämlich: 1) die Schrittlänge  $=p$ ; 2) die Schrittdauer  $=\tau$ ; 3) derjenige Theil der Schrittdauer, wo man auf einem Beine steht  $=t$ ; 4) die Höhe, in welcher der Rumpf über dem Fußboden hingetragen wird  $=h$ . Wenn eine dieser vier Größen, z. B. die Schrittdauer, bekannt ist, so können die andern, z. B. die Schrittlänge, daraus berechnet werden. Diese drei Gleichungen sind folgende:

$$hh + pp = ll \quad . . . . . (1)$$

$$\tau - t = -\tau \cos \frac{t}{T} \pi . . . . . (2)$$

$$h \left( 1 + \frac{\tau}{T} \pi \right)^2 = a \tau \tau . . . . . (3)$$

wo  $l$  die Länge des gestreckten Beins,

$T$  die Schwingungsdauer des Beins, als Pendel,

$a$  eine Constante, die von dem Verhältniß des Gewichts der Beine zu dem des Rumpfs abhängt,

bezeichnen. Die Tabelle, welche hiernach für die verschiedenen Gangarten berechnet wurde, stimmt mit den bei verschieden schnellem Gehen angestellten Messungen der Schrittdauer und Schrittlänge sehr gut überein. Diese Tabelle ( $T=0,7$  Sec.;  $l=0,95$  Met.;  $a=34,65$  angenommen) ist folgende:

r.	l.	k.	p.
0',350	0',350	0",642	0",700
0,414	0,372	0,727	0,611
0,422	0,375	0,736	0,600
0,432	0,378	0,749	0,585
0,446	0,382	0,765	0,564
0,465	0,387	0,786	0,533
0,494	0,395	0,817	0,484
0,542	0,406	0,864	0,395

In den zu dem oben genannten Werke gehörigen Abbildungen sind die verschiedenen Gangarten und die verschiedenen Stellungen des Rumpfes und der beiden Beine in den verschiedenen Augenblicken jedes Schrittes nach Angabe der Theorie, ohne Zuziehung der Erfahrung, construirt worden, und auch die Richtigkeit dieser Abbildungen hat sich bei allen Proben, denen sie unterworfen worden sind, bewährt.

**Beschreibung eines Versuchs über das Herausfallen des Schenkelkopfs aus der Beckenpfanne im luftverdünnten Raume.**

Alexander von Humboldt machte in einem Vortrage, mit welchem er die in Jena versammelten Naturforscher in der öffentlichen Sitzung am 26. September erfreute, und in welchem er seine Besteigung des Chimborazo beschrieb, und mit der späteren des Hrn. Bousingault verglich, unter anderem auf die seltsame Ermüdung aufmerksam, die in sehr hohen Regionen beim Gehen gefühlt wird, und bemerkte, daß sich dieses seltsame Phänomen, wie es schein, aus der von uns in der Mechanik der menschlichen Gebwerkzeuge nachgewiesenen Aequilibrirung der Beine durch den atmosphärischen Luftdruck erklären lasse.

Wir haben nämlich in der angeführten Schrift durch directe Versuche bewiesen, daß das Gewicht des Beines, wenn es am Rumpfe hängt, welches ungefähr 20 Pfund

beträgt, weder an den Muskeln oder Bändern hänge, noch auch auf dem Pfannenrande ruhe, sondern von dem Drucke der Luft, mit welchem dieselbe beide Gelenkflächen zusammenpresst, getragen werde. Durch diese Acquilibrirung seines Gewichtes erhält das Bein eine so vollkommene Drehbarkeit in seiner Pfanne, als zur Ausführung so geregelter Bewegungen, als das Gehen und Laufen sind, erforderlich ist. Wenn man sich nun denkt, daß der Luftdruck, unter welchem wir uns befinden, vermindert werde, so muß ein Punkt eintreten, wo derselbe der Schwere des Beines nicht mehr das Gleichgewicht halten kann. Es muß alsdann eine andere Kraft, z. B. die der Muskeln, seine Stelle vertreten und das Bein tragen, weil sich sonst beide Gelenkflächen von einander entfernen würden. Es ist aber zu erwarten, daß, wenn das Bein auf eine solche minder vortheilhafte Weise getragen wird, welche nicht allein selbst Kraftaufwand verursacht, sondern auch, weil die angestregten Muskeln steif werden, die Bewegungen des Beines hemmt, Störungen und Unbequemlichkeiten beim Gehen eintreten werden, welche, wenn das Bein durch den Luftdruck äquilibrirt ist, nicht stattfinden.

Da nun in sehr hohen Regionen, wo sich der Luftdruck fast bis zur Hälfte vermindert, wirklich solche Unbequemlichkeiten, nämlich eine so große Ermüdung der Beine wahrgenommen wird, welche auf eine Störung des Gehmechanismus schliessen läßt, und welche nur so lange gefühlt wird, als man geht, beim Niedersitzen verschwindet, beim Weitergehen aber sogleich wieder eintritt, so forderte Hr. von Humboldt uns auf, einen Versuch mit der Luftpumpe anzustellen, durch welchen das Herabsinken des Schenkelkopfs unter solchen Verhältnissen augenscheinlich gemacht würde, und zugleich entschieden werden könnte, ob der Grad der Luftverdünnung, welcher auf hohen Bergen stattfindet, ein solcher sey, daß der dadurch verminderte Luftdruck nicht mehr ausreiche,

die Schwere des Beines zu tragen, und ob man dadurch berechtigt sey, jene Beschwerden von einer solchen Störung des Gehmechanismus abzuleiten. — Wir haben diesen Versuch bei unserer Anwesenheit in Berlin wirklich ausgeführt.

Ein frisches Becken, nebst Schenkelbeinen, welches wir der Güte des Hrn. Professor Schlemm verdanken, wurde durch das Kreuzbein halbiert, und die Beckenstücken sowohl, als die Schenkelbeine so beschnitten, daß man die Hüftgelenke mit Bequemlichkeit unter der Glocke einer Luftpumpe aufhängen konnte. Senkrecht über dem Hüftgelenke wurde ein Loch durch den Beckenknochen gebohrt, und durch dasselbe eine Schnur gezogen, um mittelst derselben das Hüftgelenk frei aufzuhängen. Ein zweites Loch wurde senkrecht unter dem Gelenke durch das Schenkelbein gebohrt, um daran ein Gewicht zu befestigen, welches das Gewicht des abgeschnittenen Beines verträte.

Nach diesen Vorbereitungen führten wir im Laboratorio des Hrn. Prof. Magnus, und von demselben gütigst unterstützt, in Gegenwart des Hrn. Prof. Müller und unseres Bruders folgenden Versuch aus.

An dem einen Hüftgelenke wurde die Kapselmembran dicht am Schenkelbeine ringsum durchschnitten, so, daß sie nicht mehr beide Knochen unmittelbar mit einander verband. Die Anwesenden überzeugten sich, daß dieses wirklich vollständig geschehen war, und dennoch beide Gelenkflächen sich nicht allein noch vollkommen einander berührten, sondern auch (durch den Druck der Luft) fest zusammen gehalten wurden. Darauf wurde der Beckenknochen mittelst der oberen Schnur an einen Haken befestigt, der sich an der Decke der Luftpumpenglocke befand. Der Apparat hing dann von der Decke der Glocke frei herab, und schwebte hoch über dem Teller auf welchen die Glocke gesetzt wurde. An das Schenkelbein wurde mittelst der unteren Schnur ein zwei

Pfund schweres Gewicht gehängt. Die Höhe des zu unterst hängenden Gewichtes über dem Teller wurde von den Prof. Müller, Magnus und Weber gemessen, und darauf die Luft aus der Glocke gezogen, bis ihr Druck bis auf 3 Pariser Zoll Queckilber vermindert worden war. Dabei wurde zwar das Blut aus den Gefäßen der Knochen herausgetrieben, aber der Schenkelkopf nebst dem daran hängenden Gewichte erhielten sich unverändert in ihrer Lage. Kaum war aber der Druck unter drei Zoll Quecksilber gesunken, so senkte sich der Schenkelkopf allmählig, und zwar über einen halben Zoll herab, so weit, als es die Kapsel gestattete. Die Kapselmembran bildet nämlich um den Hals des Schenkelkopfs einen Ring, welcher enger ist als der Umfang des Schenkelkopfs. Dieser Ring gestattet daher zwar das Herabsinken des Kopfes; er hindert ihn aber, ganz aus der Pfanne zu entweichen, d. i. er verbietet die Verrenkung des Hüftgelenkes.

Nachdem der Schenkelkopf in Folge der Verdünnung der Luft acht Linien tief (so weit es der beschriebene Kapselring gestattete) herabgesunken war, ließen wir die Luft wieder in die Glocke treten. Sogleich erhob sich der herabgesunkene Schenkelkopf nebst dem angehängten Gewichte, und stieg sehr schnell und auf eine sehr sichtbare Weise scheinbar von selbst, in der That durch den Druck der in die Glocke, aber nicht in den Pfannenraum wieder eindringenden atmosphärischen Luft in die Höhe, bis er an die Decke desselben aufstiegs, oder zu seiner ursprünglichen Höhe zurückgekehrt war. Dieser Versuch wurde nun mehrmals hinter einander wiederholt angestellt, indem man bloß die Luft abwechselnd aus der Glocke herausziehen und einströmen ließ, stets mit demselben Erfolge.

Darauf wurde der Versuch wiederholt, nachdem der Kapselring quer durchschnitten und der Schenkelkopf sogar ganz aus der Pfanne herausgenommen, jedoch mit Gewalt wieder hineingedrückt worden war. Wirklich

wurde dadurch die in den Pfannenraum eingedrungene Luft so weit wieder verdrängt, daß der Schenkelkopf durch den Druck der Luft *von außen* wieder schwebend erhalten wurde. (Unsere früheren Versuche ergeben, daß das Hüftgelenk wie eine Luftpumpe betrachtet werden kann, aus welcher der Stempel durch sein Gewicht nicht herausfällt, auch wenn etwas Luft im schädlichen Raume zurückgeblieben ist. Diese Luft wird nämlich sogleich sehr verdünnt, sobald der Stempel im geringsten sinkt. Wir bohrten nämlich ein feines Loch durch die Pfannenwand und verschlossen es bald, bald öffneten wir es, dem Zwecke unserer Versuche gemäß, konnten aber nicht verhindern, daß etwas Luft auch nach dem Verschließen im Loche zurückblieb, von wo sie sich wie aus dem schädlichen Raume in die Pumpe verbreiten konnte, ohne unsere Versuche dadurch wesentlich zu stören). Bei Verminderung des Luftdrucks fiel diesmal der Schenkelkopf etwas früher und ganz heraus, während vorher bei unvermindertem Luftdrucke das Gewicht des Schenkels sammt dem angehängten Gewichte sicher getragen worden war.

Wir beabsichtigten, diese Versuche an dem anderen Hüftgelenke noch mehrfach abgeändert anzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß beim Herausnehmen des Gelenkes die *incisura acetabuli* zu sehr entblößt worden war, so daß die Luft das in derselben befindliche Fett und Zellgewebe in sie hineindrängte, wenn man das Schenkelbein außerhalb der Glocke mit einem Gewichte beschwerte, so daß das Gewicht schon in freier Luft beide Gelenkflächen etwas von einander entfernte. Die Anwesenden überzeugten sich jedoch, daß die Gelenkflächen fest an einander schlossen und nur mit großem Kraftaufwande von einander gerissen werden konnten, sobald man die Incisur mit dem Finger bedeckte, und dadurch den Druck der Luft von ihr abhielt.

Diese Versuche bestätigen nicht nur im Allgemei-

nen die Richtigkeit der von Alexander von Humboldt geäußerten Vermuthung, sondern können insbesondere auch dazu dienen, die Hauptfrage zu entscheiden, ob die Verdünnung der Luft auf hohen Bergen schon hinreichte, diese Erscheinung hervorzubringen. Diese Versuche haben nämlich ergeben, daß etwa  $2\frac{1}{2}$  Pfund (das Gewicht des abgeschnittenen Schenkelbeines und des daran hängenden 2 Pfund-Gewichtes), bei etwa 3 Zoll Barometerstand noch getragen, bei einer geringen Verminderung des Drucks schon nicht mehr getragen wurden. Rechnet man das Gewicht des ganzen Beines zu 20 Pfund, d. i. acht Mal größer, so würde ein Druck von 24 Zoll Quecksilber hinreichen, das ganze Bein zu tragen. Sinkt also das Barometer auf hohen Bergen unter 24 Zoll herab, so dürfen beim Gehen die Muskeln des vom Boden aufgehobenen nach vorn schwingenden Beines nicht gänzlich erschlaffen, sondern müssen so gespannt bleiben, daß sie für jeden Zoll tieferen Barometerstand wenigstens  $\frac{1}{8}$  Pfund *mehr* tragen. In Folge dieser ungewohnten fortdauernden Spannung werden die Muskeln nicht allein ermüden, sondern es wird auch, weil diese Anspannung im Widerstreit steht mit der vom Beine auszuführenden Schwingung, eine Unannehmlichkeit und Unbequemlichkeit für den Gang selbst daraus hervorgehen, die sich in der beschriebenen Empfindung von Müdigkeit kund zu geben scheint.

Es verdient noch bemerkt zu werden, daß beim freiwilligen Hinken, wo das Bein auch nicht mehr durch den Luftdruck in seiner Lage erhalten wird, sondern schon beim Beginnen des Uebels so weit aus der Pfanne herabsinkt, als die Kapselmembran gestattet, gleichfalls eine baldige und große Ermüdung beim Gehen wahrgenommen wird, welche oft, nächst der Verlängerung des Beines, fast das einzige Merkmal ist, wodurch das beginnende Uebel sich äußerlich kund giebt.

chen Spannkraft. Wie viel ihr noch geblieben, läßt sich aus dem Stande eines zweiten Wassermanometers, das mit dem zweiten Fasse in Verbindung steht, bestimmen. Es ist klar, daß die Geschwindigkeit, womit aus der Mündung des zweiten Behälters strömte, die Stande dieses zweiten Manometers direct, die Dichtigkeit aber, womit sie sich durch die Verbindung beider Behälter bewegt, von der Differenz des beider Manometer abhängig ist.

Bezeichnet man die Angaben der Manometer Wassersäulen, mit  $H$  und  $h$ , den äußeren Bestand mit  $b$ , die Durchmesser der Oeffnungen mit  $d$  und  $d'$ , die Ausfluscoefficienten mit  $\mu$  und  $\mu'$ , so erhält man für die Luftmenge, welche durch beide Oeffnungen wenn sie in beiden Fällen auf die Dichtigkeit  $b$  (Luft im ersten Fasse) reducirt wird, die beider Ausflüsse:

$$M = \frac{\mu' d'^2 \pi}{4} \sqrt{\frac{4,770 \cdot g \cdot (H-h)(1+0,0037 \frac{H-h}{b+H}}{b+H}}$$

und:

$$M = \frac{\mu d^2 \pi}{4} \sqrt{\frac{4,770 \cdot g \cdot h(b+h)(1+0,0027 \frac{h(b+h)}{(b+H)^2}}{(b+H)^2}}$$

Beide Ausdrücke für  $M$  sind einander gleich, es ist

$$\mu d^2 \sqrt{\frac{h(b+h)}{b+H}} = \mu' d'^2 \sqrt{H-h}$$

und folglich auch:

$$\mu = \mu' \left(\frac{d'}{d}\right)^2 \sqrt{\frac{(H-h)(b+H)}{h(b+h)}}$$

Hat man nun die Versuche unter solchen Umständen angestellt, daß die Druckhöhe  $H-h$  in derjenigen Gränze fällt, für welche die Ausfluscoefficienten  $\mu'$ , nach den Beobachtungen von Koch, gekannt sind, und entspricht  $h$  einer niedrigeren Füllhöhe, so läßt sich der zugehörige Coefficient  $\mu$  mit Hülfe obiger Gleichung berechnen.

Durch



Durch Anwendung dieser Methode umgeht man eine Messung, nämlich die der ausgeströmten Luftmenge, welche, so leicht sie sich bewerkstelligen läßt, wenn die Luft unter bedeutendem Drucke ausströmt, bei Versuchen mit ganz geringen Pressungen kaum zu überwindende Schwierigkeiten darbieten würde.

Auch die Bestimmung der Temperatur und der Dauer eines Versuches wird hier überflüssig.

Die Fehler bei der Beobachtung des Standes der Manometer werden auf folgende Weise ausgeglichen: Ein Blick auf die vorher entwickelte Formel zeigt, daß der Ausdruck  $\frac{H-h}{h}$  für geringe Verschiedenheiten des Drucks einen unveränderlichen Werth erhalten muß. Aus einer Reihe von Versuchen, die mit wenig verschiedenen Pressungen angestellt sind (und dergleichen Versuche lassen sich mit dem beschriebenen Apparate in kurzer Zeit eine sehr große Menge anstellen), gelangt man daher leicht und mit ziemlicher Sicherheit zu dem wahren Werthe jenes Verhältnisses.

Unter wenig veränderter Belastung des Blasebalgs beobachtetete man z. B. die folgenden in Par. Linien angegebenen Wasserdruckhöhen:

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H-h.</i>	$\log. \frac{H-h}{h}$
65	1,95	63,05	1,50966
65	2	63	1,49831
63	1,95	61,05	1,49566
62	1,9	60,1	1,50012
61	1,9	59,1	1,49284
58	1,8	56,2	1,49447
58	1,78	56,22	1,49947
58	1,75	56,25	1,50708
57	1,75	55,25	1,49929
65,2	2	63,2	1,49966

Als Mittel aller dieser Versuche findet man

$$\log \frac{H-h}{h} = 1,49966,$$

und hieraus ergibt sich für  $h=2$ ,  $H-h=63,2$ . Man begreift die Schwierigkeit, einen solchen Grad von Genauigkeit durch directe Messung so niedriger Wassersäulen zu erreichen.

Um übrigens die Wassersäule des Manometers mit der nöthigen Genauigkeit in jedem einzelnen Falle messen zu können, war die Maafseintheilung in Par. Linien auf der vorderen Seite des Glasrohrs aufgetragen, an der hinteren Seite aber ein Spiegel angebracht, der die Theilstücke noch einmal zeigte.

Um endlich die Versicherung zu haben, das in der Beschaffenheit des Apparates selbst keine Veranlassung zu Fehlern liegen könne, wurden die Ausströmungsöffnungen häufig verwechselt, in der Art, das diejenige, welche vorher die Verbindung zwischen beiden Fässern hergestellt hatte, jetzt nach Außen gebracht wurde, und umgekehrt. Es ist klar, das eine solche Verwechslung auf den Werth der den beobachteten Druckhöhen zugehörigen Coëfficienten keinen Einfluss haben konnte.

Einer der schwierigsten Punkte bei dergleichen Untersuchungen ist: eine hinlänglich genaue Bestimmung des Durchmessers der Oeffnungen. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Mittel angewendet, die beide in mechanischen Werkstätten gebräuchlich sind, und welche zu Resultaten von befriedigender Uebereinstimmung führten. Auf einem aus trockenem, hartem Holze gedrehten und abgeschliffenen Kegel wurden zuerst die verschiedenen Oeffnungen auf der Drehbank mäfsig, doch stark genug angedrückt, um eine deutliche Spur zu hinterlassen. Als dann wurde in dünnes Messingblech eine Leere geschnitten, und durch Feilen so lange nachgeholfen, bis die bezeichnete Stelle des Kegels genau hineinpaßte. Diese Leere brachte man auf einen sehr genau getheilten Trans-

versalmaßstab, welcher Hunderttheile von Par. Linien direct angab, und mit Beihülfe des Mikroskops selbst noch eine genauere Schätzung gestattete.

Das zweite Verfahren bestand darin, den Durchmesser des auf dem Kegel bewirkten Eindrucks, so gut es sich thun liefs, in den Zirkel zu fassen, die so gefundene Länge auf einem guten Maßstabe 20 bis 30 Mal zu repetiren, diesen Versuch wenigstens 20 Mal zu wiederholen, und dann aus allen Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Bei den Oeffnungen in dünnen Wänden, welche auf diese Art gemessen wurden, fand man nach dem ersten Verfahren:

2,080 ; 3,665 ; 4,850 Par. Lin. Durchmesser,  
nach dem zweiten Verfahren:

2,084 ; 3,661 ; 4,848 Par. Lin. Durchmesser.

Ich habe für nöthig gehalten, diese verschiedenen Details anzuführen, weil sie ein Urtheil über den Grad der Zuverlässigkeit der gefundenen Resultate gestatten.

Die Versuche selbst wurden auf folgende Weise angestellt:

Man belastet den Blasebalg, entsprechend der Pressung, welche man zu erhalten wünscht, treibt ihn auf und überläßt ihn dann sich selbst. Ein Beobachter wendet seine ganze Aufmerksamkeit auf das Manometer des ersten Fasses, während ein anderer das zweite Manometer im Auge hat. Nun tritt während des Niedergangs des Blasebalgs regelmäßig eine Periode ein, während welcher beide Wassersäulen einige Augenblicke hindurch sich stationär erhalten. So wie dieser Punkt eingetreten ist, werden beide Wassersäulen, mittelst eigends hierzu vorhandener Hähne, gleichzeitig von dem inneren Raume abgeschlossen und die beobachteten Höhen aufgezeichnet. Jeder Versuch wird übrigens (bei unveränderter Belastung) so oft wiederholt, bis man von der richtigen Beobachtung überzeugt ist.

Die nachfolgenden Angaben sind nach der bereits weiter oben beschriebenen Weise gefunden, und demnach die Mittel-Resultate einer sehr grossen Anzahl von Beobachtungen.

Sämmtliche Maasse beziehen sich auf Pariser Linien.

Ausfluss durch Oeffnungen in dünnen Platten.

Beide Fässer sind durch eine Oeffnung von 2,084 Lin. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 4,848 Lin. Stand des Barometers 332,4 Par. Linien.

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H-h.</i>	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	Beobachtet. $\frac{\mu}{\mu'}$	Berechnet.
65,2	2	63,2	0,01952	0,622	0,620
81	2,47	78,53	0,02161	0,621	0,620
98	3	95	0,02149	0,615	0,619
123,7	3,7	120	0,02761	0,619	0,618
133,6	4	129,6	0,02812	0,618	0,618

Beide Fässer, wie vorher, durch eine Oeffnung von 2,084 Lin. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 3,661 Lin. Durchm. Stand des Barometers 327 Lin.

49	4,45	44,55	0,01303	0,618	0,618
64	5,8	58,2	0,01416	0,611	0,616
72	6,5	65,5	0,01486	0,615	0,616
90	8,05	81,95	0,01794	0,613	0,614
124	10,95	113,05	0,02296	0,613	0,612
138	12,18	125,82	0,02370	0,613	0,611

Beide Fässer durch eine Oeffnung von 3,661 L. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 4,848 Lin. Durchm. Stand des Barometers 328,5 Linien.

65	15,9	49,1	0,00328	0,603	0,610
92,6	22,5	70,1	0,00512	0,598	0,606
119,25	28,5	90,75	0,01057	0,601	0,604

Beide Fässer durch die Oeffnung von 4,848 L. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 3,661 Lin. Durchm. Stand des Barometers 330 Linien.

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H-h.</i>	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	Beobachtet.	Berechnet.
129,85	30	99,85	0,01389	0,604	0,604
108,2	25,6	82,6	0,01318	0,606	0,605
83,87	20	63,87	0,00612	0,603	0,608
63,14	15	48,14	0,00772	0,609	0,610
39	9,5	29,5	0,00349	0,609	0,612

Beide Fässer durch die Oeffnung von 3,661 L. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 2,084 Lin. Durchm. Stand des Barometers 330 L.

89,95 | 7,8 | 82,15 | 0,01832 | 0,613 | 0,614

Die vierte Spalte ist nach der Gleichung:

$$\frac{\mu}{\mu'} = \left(\frac{d'}{d}\right)^2 \sqrt{\frac{(H-h)(b+H)}{h(b+h)}}$$

berechnet worden.  $\mu'$  bedeutet hier den Ausflussscoefficienten für die grössere Druckhöhe  $H-h$ ,  $\mu$  denselben für die geringere Druckhöhe  $h$ . Da nun die Logarithmen sämmtlicher für  $\frac{\mu}{\mu'}$  gefundenen Werthe positiv sind, so folgt, dass die Coefficienten bei abnehmender Druckhöhe zunehmen. Wie die Werthe der vorletzten Spalte gefunden wurden, ist bereits früher erwähnt worden. Die letzte Spalte hat man nach der Gleichung

$$\mu' = 0,626(1 - 0,079\sqrt{h})$$

berechnet (vergl. diese Annalen, Bd. XVII S. 286). Eine Vergleichung der beiden letzten Spalten lehrt, dass die Werthe von  $\mu$  für Pressungen von nur wenigen Linien nach demselben Gesetze, wie für Pressungen von mehreren Füssen sich verändern.

D'Aubuisson findet für  $\mu$  beträchtlich größere Werthe. Da er jedoch das Detail seiner Versuche nur unvollständig angiebt, so habe ich vergeblich gesucht über den Grund dieser Abweichung einen genügenden Aufschluss in seiner Abhandlung zu finden. Vielleicht war die Oeffnung des Gasometers (dessen er sich bediente), in welchem die Ausflufsöffnungen von bestimmter Beschaffenheit eingesetzt wurden, nicht weit genug ausgeschnitten, wodurch bis zu einem gewissen Grade die Wirkung eines konischen Ansatzes hervorgebracht worden seyn kann.

Wie sehr durch diesen scheinbar geringfügigen Umstand der Ausflufscoëfficient verändert werden kann, zeigen die folgenden Versuche, bei welchen vor einer Oeffnung in dünner Platte von 4,848 Linien Durchmesser cylindrische Ansätze von 7 Lin. Länge und verschiedenen Weiten angebracht wurden. Beide Fässer waren durch eine Oeffnung von 3,661 Lin. in Verbindung gesetzt. Stand des Barometers 328,5 Linien.

1) Die Ausflufsöffnung frei.

$H$ .	$h$ .	$H-h$ .	$\log \frac{\mu}{\mu'}$ .	$\mu$ .
63	15,45	47,55	0,00259	0,602

2) Vor der Oeffnung cylindrischer Ansatz von 9,5 Linien Durchmesser.

63	14,8	48,2	0,01483	0,619
----	------	------	---------	-------

3) Vor der Oeffnung cylindrischer Ansatz von 8,3 Linien Durchmesser.

63	14,4	48,6	0,02233	0,630
----	------	------	---------	-------

4) Vor der Oeffnung cylindrischer Ansatz von 6,5 Linien Durchmesser.

63	13,5	49,5	0,04033	0,656
----	------	------	---------	-------

Also je enger verhältnißmäßig der kurze Kanal ist, welchen die Luft durchdringen muß, um zu der Oeffnung in dünner Platte zu gelangen, um so mehr vergrößert sich die Ausflussmenge. In der That findet d'Aubuisson einen um so größeren Ausfluscoefficienten, je weiter die Mündungen sind, welche er auf die Oeffnung seines Gasometers setzt.

#### Ausfluß durch kurze cylindrische Ansätze.

Die cylindrischen Ansätze, deren ich mich bediente, waren aus massiven Stücken Metall ausgebohrt, und ihre Durchmesser auf die früher beschriebene Weise bestimmt.

Ein cylindrischer Ansatz wurde immer gleichzeitig mit einer Oeffnung in dünner Platte angewendet, und dann aus dem bekannten Ausfluscoefficienten für die letztere, der für den ersteren berechnet.

Beide Behälter stehen durch eine Oeffnung von 2,084 Linien Durchmesser in Verbindung.

Der Ausfluß geschieht durch einen cylindrischen Ansatz von 3,875 Par. Linien Durchm. und 5,5 Linien Länge. Stand des Barometers 327 Par. Lin.

$H$	$h$	$H-h$	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	$\mu$
40,1	2	38,1	0,10300	0,763
61,13	3	58,13	0,10831	0,759
114,7	5,6	109,1	0,11206	0,755

Beide Behälter stehen durch eine Oeffnung von 4,848 Linien Durchmesser in Verbindung.

Stand des Bar. 334,5 Lin. Im Uebrigen wie vorher.

30	18,5	11,5	0,09187	0,756
72	44,5	27,5	0,09139	0,746
78	48,4	29,6	0,08921	0,742
98	61	37	0,08774	0,737
118	73	45	0,09164	0,738
143	88,5	54,5	0,09184	0,736

Beide Fässer sind durch den cylindrischen Ansatz verbunden. Die Oeffnung Aufsens.

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H - h.</i>	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	$\mu$
143	88,15	54,85	0,08746	0,729
72	44,4	27,6	0,08927	0,742
48	29,65	18,35	0,09015	0,750
39	24	15	0,09138	0,753
30	18,4	11,6	0,09354	0,758

Der zu den vorhergehenden Versuchen benutzte kurze Ansatz war zwar sehr genau gebohrt, aber nicht nachpolirt, und deshalb die Innenwand nicht ganz glatt. Als dieselbe mit einer dünnen Schicht Oel bekleidet wurde, sank das Manometer merklich, also die Ausflussmenge oder der Ausflusscoefficient vermehrte sich, verhältnismäßig zu der Pressung.

Zu den folgenden Versuchen wurde daher ein mit gleicher Sorgfalt gebohrt und gut polirter cylindrischer Ansatz gewählt. Sein Durchmesser betrug 2,790 Par. Linien, seine Länge 4,3 Linien.

Beide Fässer verbunden durch eine Oeffnung in dünner Platte von 2,064 Linien Durchmesser.

Der cylindr. Ansatz Aufsens. Stand des Bar. 327 P. L.

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H - h.</i>	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	Beobachtet. $\mu$	Berechnet.
40	6	34	0,12472	0,802	0,783

Beide Behälter durch den Ansatz verbunden; die Oeffnung nach Aufsens.

39,8	6,1	33,7	0,11746	0,789	0,783
64	10,1	53,9	0,10974	0,767	0,773



Außen Oeffnung von 3,661 Par. Lin. Durchm. Stand des Baromet. 334,5 Lin. Im Uebrigen wie vorher.

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H-h.</i>	$\log \frac{p}{p'}$	Beobachtet. $\mu$ .	Berechnet.
40	26	14	0,10058	0,769	0,769
48	31,1	16,9	0,10210	0,770	0,767
61,5	40	21,5	0,09910	0,763	0,763
72	46,8	25,2	0,09936	0,760	0,760
84	54,7	29,3	0,09779	0,756	0,757

Außen cylindrischer Ansatz. Beide Behälter durch die Oeffnung verbunden.

48	31,3	16,7	0,10040	0,767	0,767
63	41	22	0,10186	0,767	0,763

Die letzte Spalte ist mit Hilfe der Formel

$$\mu = 0,796 (1 - 0,079 \sqrt{h})$$

berechnet worden.

Bekanntlich ist bei kurzen cylindrischen Ansätzen das Verhältniß des Durchmessers zur Länge von Bedeutung. Zur Prüfung dieses Einflusses habe ich ebenfalls einige Versuche angestellt. Zu dem Ende wurde ein cylindrisches Rohr von 3,875 Lin. Durchmesser und 41 Linien Länge auf dem zweiten Fasse aufgeschraubt, und nach und nach abgekürzt, während beide Fässer beständig durch eine Oeffnung in dünner Wand von 4,648 Lin. Durchmesser in Verbindung gesetzt waren. Ueberhaupt blieben sich alle übrigen Umstände im Laufe dieser Versuche gleich. Der Stand des Barometers war 330 Par. L.

Länge des Rohrs.	Verhältniß des Durchmessers zur Länge.	H.	h.	H-h.	$\mu$ .
41	1 : 10	39	26	13	0,676
29	1 : 7,5	39	25,3	13,7	0,703
23,6	1 : 6	39	25	14	0,715
17,3	1 : 4,5	39	24,8	14,2	0,723
11,9	1 : 3	39	24,6	14,4	0,731
7,7	1 : 2	39	24,5	14,5	0,735
5,5	1 : 1,4	39	23,9	15,1	0,760
5,28	1 : 1,36	39	24	15	0,756
3,9	1 : 1	39	24,4	14,6	0,739
2	1 : 0,5	39	27	12	0,637

Die größte Ausflussmenge erfolgt, wie man sieht, wenn die Länge des Ansatzes seinen Durchmesser beiläufig um die Hälfte übertrifft. D'Aubuisson kam seinerseits zu demselben Resultate.

Die Größe der Ausflussmenge ist übrigens noch von anderen Umständen abhängig. Sie wird vermindert, wenn die Einmündung des Röhrenstücks unter der Wandfläche hervorragt. Die geringste Einsenkung reicht hin diese Wirkung bemerkbar zu machen, doch wird dieselbe durch eine Einsenkung von mehreren Linien noch auffallender. Die hierdurch bewirkte Verminderung betrug bei einem cylindrischen Ansatz von 0,3 Linien Wanddicke 2 Procent der theoretischen Ausflussmenge.

Als hierauf ein Röhrenstück angewendet wurde, dessen Wand 1,5 Lin. dick war, zeigte sich durch Einsenkung kein Unterschied mehr.

Umgekehrt bemerkt man eine sehr auffallende Vermehrung des Ausflusses, wenn die Luft, bevor sie zu dem cylindrischen Ansatz gelangen konnte, bereits eine Art Zusammenziehung erlitten hatte, wenn sie z. B. durch einen kurzen und verhältnißmäßig zu der Mündung nicht sehr weiten Kanal dringen mußte.

Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es daher nothwendig, dafür Sorge zu tragen, daß die Ein-

mündungen der Oeffnungen genau mit einer glatten Wandfläche zusammenfallen. Diese Wand braucht jedoch nicht die des Behälters zu seyn. Die Fläche eines Stöpsels kann schon dazu ausreichen.

Aus der Vernachlässigung der vorerwähnten modificirenden Einflüsse dürften sich die nicht unbedeutenden Verschiedenheiten in den Resultaten verschiedener Beobachter zum Theil erklären lassen.

---

### III. Ueber Barometer- und Thermometerskalen; von Wilhelm Weber.

(Vorgetragen bei der Versammlung der deutschen Naturforscher in Jena.)

---

Instrumente, mit denen man für jeden beliebigen Augenblick ein bestimmtes Resultat erhalten zu können wünscht, wie es der Fall ist mit denjenigen Instrumenten, welche zur Beobachtung des Zustandes der atmosphärischen Luft bestimmt sind, entsprechen der Bequemlichkeit des Beobachters und ihrem Zwecke am besten, wenn sie so eingerichtet sind, daß es nicht nöthig ist, um ein Resultat zu gewinnen, einen zeitraubenden Versuch anzustellen, oder irgend etwas an dem Instrumente jeder einzelnen Beobachtung wegen verrücken oder einstellen zu müssen, sondern so, daß das Resultat durch bloße *Ansicht* des Instruments gewonnen werden kann. Diesen Vorzug besitzt das Thermometer, weil die Grade immer so groß, die Unterabtheilungen der Skale so klein gemacht werden können, daß es bei der Beobachtung ausreicht, nach der bloßen Ansicht die Zehntel der kleinsten Unterabtheilungen zu schätzen. Derselbe Vorzug zeichnet auch das August'sche Psychrometer vor dem Daniell'schen Hygrometer aus. Auch das Barometer theilt diesen Vor-

zug, wenn man sich auf eine mäßige Genauigkeit der Beobachtungen beschränken darf, und in der Schätzung der Unterabtheilungen geübt ist. Es ist aber bekannt, daß man in der Regel mit dieser Genauigkeit sich nicht begnügen mag, und daß man, um der größeren Feinheit und Sicherheit in den kleineren Unterabtheilungen willen, einen Vernier an der Barometerskala anbringt, den man verrücken und verschieben muß, bis er die für die Beobachtung richtige Stellung erhalten hat. Während dieser Schiebung des Verniers kann man nicht genau beobachten, wegen der dadurch verursachten Erschütterung des Instrumentes, wenigstens dann nicht, wenn die Röhre weit ist, worin sich das Quecksilber leicht bewegt, und wenn das Instrument nicht sehr fest aufgestellt ist. Man muß daher wiederholte Versuche machen, bis man die rechte Stellung des Verniers trifft.

Es giebt aber ein einfaches Mittel, dem Barometer denselben Vorzug zu verschaffen, den das Thermometer und Psychrometer besitzt. Man wählt nämlich einen Streifen von dickem Spiegelglase zur Barometerskala, und foliirt diesen auf der einen Seite seiner ganzen Länge und halben Breite nach, so, daß er in zwei lange schmale Streifen zerfällt, von denen der eine einen Spiegel bildet, der andere durchsichtig ist. Auf der andern Seite, der Gränze des Spiegels und des durchsichtigen Glases gegenüber, wird mit dem Diamanten auf der Glasoberfläche die Skale aufgetragen, so, daß alle Theilstriche zur Hälfte auf der durchsichtigen, zur Hälfte auf der undurchsichtigen Seite liegen. Man stellt nun das Auge so vor diese Skale, daß, während man durch den durchsichtigen Streifen die Quecksilberkuppe des Barometers erblickt, dicht daneben im Spiegel das Bild des Auges erscheint. Alsdann hat das Auge die richtige Stellung, so, daß es perpendicular gegen die Skale bleibt, und, weil letztere vertical steht, in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe ist. Im Allgemeinen wird man alsdann

die Quecksilberkuppe zwischen zwei Theilstrichen der Skale erblicken, und es kommt nur darauf an, den Bruchtheil zu bestimmen, um welchen die Quecksilberkuppe über dem einen oder unter dem andern Theilstriche steht. Zu diesem Zwecke beobachtet man auſser den Skalentheilen auf der *näheren* Glasoberfläche das *entfernere* Bild, was von ihnen hinter dem Spiegel erscheint. Die Theile der wirklichen und der gespiegelten Skale, mit einander verglichen, gewähren dem Auge denselben Anblick, wie die Theile eines Maßsstabs, verglichen mit den Theilen seines Verniers. Weil nämlich die Theile der gespiegelten Skale an sich zwar eben so groß sind, wie die Theile der wirklichen Skale, vom Auge aber entfernter liegen; so erscheinen sie dem Auge kleiner, und es ist leicht, das Auge den Skalen so weit entweder zu nähern oder von ihnen zu entfernen, daß z. B. 21 Theile der Skale 22 Theile des Bildes immer decken, wie hoch oder niedrig auch das Auge sich befinden mag, woraus dann hervorgeht, daß das Auge immer in gleicher Entfernung von der Skale geblieben sey, nämlich 21 Mal weiter als das Bild von der Skale. In Fig. 1 Taf. I, wo *MM* die Skale, *NN'* ihr Bild darstellt, decken, von *O* aus gesehen,  $24 - 3 = 21$  Skalentheile  $24 - 2 = 22$  Theile des Skalenbildes; von *O'* aus gesehen,  $35 - 14 = 21$  Skalentheile  $35 - 13 = 22$  Theile des Skalenbildes, woraus sich ergibt, daß *O* und *O'* gleich weit von der Skale entfernt sind, nämlich 21 Mal weiter als das Skalenbild von der Skale, vorausgesetzt, daß das Spiegelglas durchaus gleich dick ist.

Auſser diesem *ersten* Vortheile, den die Beobachtung des Skalenbildes gewährt, daß man das Auge immer in gleicher Entfernung von der Skale halten kann, gewährt sie noch den *zweiten* Vortheil, daß man die Höhe des Auges und jede verticale Verrückung desselben messen kann, wozu bloß nöthig ist, diejenige Stelle der Skale zu beachten, wo der Theilstrich der Skale mit seinem

Bilde zusammenfällt. Wenn z. B. in Fig. 1. Taf. I das Auge in  $O$  ist, scheint ihm der 24ste Theilstrich der Skale mit seinem Bilde zusammenzufallen; wenn das Auge in  $O'$  ist, scheint ihm der 35ste Theilstrich der Skale mit seinem Bilde zusammenzufallen, woraus sich ergibt, daß  $O' 35 - 24 = 11$  Skalentheile höher wie  $O$  liegt, vorausgesetzt, daß die Skale und der Spiegel durchaus vertical sind.

Diese beiden Vortheile, daß man das Auge immer in gleicher Entfernung von der Skale halten, und jede mit der Skale parallele Verrückung des Auges messen kann, lassen sich nun benutzen, um bloß durch die *Ansicht* des Instruments den Bruchtheil des Skalentheils zu erfahren, um welchen die Quecksilberkuppe, die zwischen zwei Skalentheile fällt, höher als der eine, oder tiefer als der andere liegt. Es versteht sich übrigens von selbst, daß der nämliche Zweck durch die nämlichen Mittel überall erreicht werden könne, wo die Endpunkte des zu messenden Gegenstandes, wie beim Barometer, nahe hinter dem Maafsstabe liegen. Wir wollen das dazu anzuwendende Verfahren für drei verschiedene Fälle betrachten, nämlich für den Fall, wo der zu messende Gegenstand an seinem Ende

- 1) eine scharfe Spitze oder Kante,
  - 2) eine kleine Kugelfläche,
  - 3) eine kleine Ebene mit convex gebogenem Rande
- darbietet. Der erste Fall findet bei einem Thermometer statt, dessen Quecksilberfaden so fein ist, daß sein Ende wie ein bloßer Punkt erscheint. Die beiden letzten Fälle kommen bei Barometern vor, je nachdem die Röhre enger oder weiter ist.

## Erster Fall.

Der zu messende Gegenstand biete an seinem Ende eine scharfe Spitze oder Kante dar.

Fig. 1 Taf. I  $A$  sey die zu messende Spitze. Man senke das Auge so weit (bis  $O$ ) herab, bis es durch den durchsichtigen Theil des Glases die Spitze  $A$  gerade hinter demjenigen Theilstriche der Skale erblickt, der, als das Auge in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe sich befand, zunächst darunter lag (Fig. 1 Taf. I hinter dem 30sten Theilstriche). Von hier aus (von  $O$  aus) beobachtet man am Spiegel denjenigen Theilstrich der Skale, welcher mit seinem Bilde zusammenfällt (Fig. 1 Taf. I der 24ste Theilstrich). Sodann hebt man das Auge so hoch (bis  $O'$ ), daß durch den durchsichtigen Theil der Glasskale die Quecksilberkuppe gerade hinter demjenigen Theilstriche erscheint, der, als das Auge in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe war, etwas höher lag (Fig. 1 Taf. I der 31ste Theilstrich), und bemerkt dann von hier aus am Spiegel denjenigen Theilstrich, der mit seinem Spiegelbilde zusammenfällt (Fig. 1 Taf. I der 35ste Theilstrich). Aus diesen beiden Beobachtungen wird der gesuchte Bruchtheil gefunden. Fällt nämlich die Spitze  $A$  zwischen dem  $k$ ten und  $(k+1)$ ten Theilstrich der Skale, liegt ferner  $O$  mit dem  $(k-m)$ ten und  $O'$  mit dem  $(k+n+1-m)$ ten Theilstriche in gleicher Höhe, so liegt die Spitze  $A$

$$\left(k + \frac{m}{n}\right)$$

Skalentheile hoch; denn es verhält sich der Höhenunterschied der Spitze  $A$  und des  $k$ ten Theilstrichs (wenn  $a$  den Abstand der Spitze  $A$ ,  $b$  den Abstand des Auges  $O$  oder  $O'$  von der Skale bezeichnet) zu  $m = a : b$ , oder ist:

$$= \frac{a}{b} m,$$

$a + b$  verhält sich aber wie  $1 : O O' = 1 : n + 1$ ; folglich ist:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{n},$$

woraus folgt, daß die Spitze  $A$  um  $\left(\frac{m}{n}\right)$  Skalenthail höher als der  $k$ te Skalenthail ist. In Fig. 1 Taf. I ist  $k=30$ ,  $m=6$ ,  $n=10$ ; folglich liegt die Spitze  $A$   $\left(30 + \frac{6}{10}\right)$  Skalenthaille hoch.

Man sieht, daß man auf diese Art durch bloße Ansicht des Instruments zu demselben Resultate gelangt, wie durch die Anwendung eines Verniers von  $n$  Unterabtheilungen, und dabei hat der Beobachter den Vortheil, daß er sich nach Belieben den Vernier schaffen kann, entweder mit vielen oder mit wenigen Unterabtheilungen, weil die Zahl  $n$  der Unterabtheilungen von der Entfernung des Auges von der Skale abhängt.

Die Messung kann noch etwas erleichtert werden, wenn die Skale und der Spiegel so eingerichtet werden, daß die Spitze  $A$  im Spiegelbilde der Skale selbst liegt, weil dann  $n$  Skalenthaille gerade  $(n+1)$  Theile des Skalenbildes decken, die Zahl  $n$  folglich ohne Verrückung des Auges durch bloße Vergleichung der Skale mit ihrem Bilde erhalten wird. Eine Skale mit dieser Vereinfachung würde sich besonders für ein Thermometer eignen.

#### Zweiter Fall.

Der zu messende Gegenstand biete an seinem Ende eine kleine Kugelfläche dar.

Das Quecksilber in der Barometerröhre ist von einer convexen Fläche begränzt, die, wenn die Röhre nicht sehr weit ist, als eine Kugelfläche betrachtet werden darf. Weil man bei einer solchen Begränzung des zu messenden Gegenstandes, sobald man das Auge hebt oder senkt, nicht mehr nach der horizontalen Tangente jener Kugelfläche visirt, und also auch nicht nach dem wahren Endpunkte



punkte der Skale, so muß der vorhin ermittelte Bruchtheil  $\frac{m}{n}$  eine Correction erleiden, die desto größer ist, je größer der Kugelhalbmesser, und je kleiner der Abstand der Quecksilberkuppe von der Skale ist. Von dieser Correction kann man ferner beweisen, daß sie verschwindet, sowohl wenn  $\frac{m}{n}=0$ , als auch wenn  $\frac{m}{n}=1$

ist. Denn  $\frac{m}{n}$  ist nur dann  $=0$ , wenn  $m=0$  ist, d. i.

wenn das Auge gar nicht unter den  $k$ ten Theilstrich der Skale gesenkt werden darf, um letztere gerade hinter dem  $k$ ten Theilstriche zu erblicken, mit anderen Worten, wenn die Quecksilberkuppe mit dem  $k$ ten Theilstriche selbst gleich hoch ist. Es leuchtet von selbst ein, daß in diesem Falle zu  $\frac{m}{n}$  keine Correction kommen

darf. Eben so, wenn  $1-\frac{m}{n}=0$ , oder  $m=n$  ist, d. i.

wenn das Auge um  $n$  Skalentheile unter die  $k$ ten Skalentheile gesenkt werden muß, um die Quecksilberkuppe gerade dahinter zu erblicken, wo alsdann das Auge mit dem  $(k-n)$ ten Skalentheile gleich hoch ist, und von wo man das Auge (nach der Bedeutung von  $n$ , S. 31) um  $(n+1)$  Skalentheile nur zu heben braucht, um die Quecksilberkuppe gerade hinter dem  $(k+1)$ ten Skalentheile zu erblicken; denn dann befindet sich das Auge in gleicher Höhe mit dem  $(k+1)$ ten Skalentheile, und folglich auch die Quecksilberkuppe in gleicher Höhe mit dem  $(k+1)$ ten Skalentheile, woraus einleuchtet, daß auch in diesem Falle die Correction von  $\frac{m}{n}$  verschwinden müsse.

Man folgert hieraus, daß jene Correction von der Form seyn müsse:

$$f\left(\frac{m}{n}\right) \left(1 - \frac{m}{n}\right)$$

damit sie für  $\frac{m}{n}=0$  und für  $\left(1 - \frac{m}{n}\right)=0$  verschwinde.

Zu diesem Resultate führt auch die genauere geometrische Betrachtung der Sache, welche ergibt, daß der Factor  $f$  dem Kugelhalbmesser, dividirt durch das doppelte Quadrat des Abstandes der Quecksilberkuppe von der Skale (beides in Skalentheilen ausgedrückt), gleich ist <sup>1</sup>).

1) In Fig. 2 Taf. I sey  $AC=r$  der Kugelhalbmesser,  $AM=a$  der Abstand der Quecksilberkuppe von der Skale,  $O''M=b$  der Abstand des Auges von der Skale,  $OO''=m$ ,  $BO$  berühre die Kugel in  $B$ , in  $M'$  schneide die Linie  $BO$  die Skale, und es sey  $M'$  der  $k$ te Theilstrich der Skale, in  $D$  schneide die Linie  $BO$  die horizontale Tangente  $AO''$ . Man suche diejenige Correction für  $m$ , welche durch die Vertauschung der Spitze  $A$  mit der Kugelfläche  $AB$  nöthig geworden ist. Diese Correction ist  $OO'''=x$ , wenn man die Linie  $AM'$  zieht und verlängert, bis sie die Verticallinie des Augenpunkts  $O$  in  $O'''$  trifft. Verlängert man auch die Linie  $CA$  bis sie in  $A'$  die Linie  $BO$  schneidet; so ist:

$$AA' : OO''' = AM' : M'O''' = AM : MO''$$

oder weil  $OO'''=x$ ,  $AM=a$ ,  $MO''=b$  sind:

$$x = \frac{b}{a} AA'.$$

Wird nun der Winkel  $ACB=ODO''$  mit  $\varphi$  bezeichnet, so

ist: 
$$\frac{AD}{AC} = \text{tang } \frac{1}{2} \varphi$$

$$\frac{AA'}{AD} = \text{tang } \varphi$$

und weil  $AC=r$  ist, findet man hieraus:

$$AA' = r \text{ tang } \frac{1}{2} \varphi \text{ tang } \varphi,$$

folglich:

$$x = \frac{b}{a} r \text{ tang } \frac{1}{2} \varphi \text{ tang } \varphi.$$

Diese Correction ist positiv oder negativ zu nehmen, je nachdem  $O$  höher oder tiefer als  $O''$  liegt.

Auf die nämliche Weise findet man auch die Correction für  $(n+1)$ , welche wegen der Vertauschung der Spitze  $A$  mit der Kugelfläche  $AB$  nöthig geworden ist. Sie heiße  $\gamma$ , so ist:

Um den Factor  $f$  zu ermitteln bedarf es nur einer dritten Beobachtung, wobei die Quecksilberkuppe hinter dem  $(k-1)$ ten Theilstriche erscheint. Bezeichnet man der Reihe nach die Zahl der Skalentheile, um welche

$$y = \pm \frac{b}{a} r \left( \operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi \operatorname{tang} \varphi - \sqrt{\left(\frac{n}{b} - \operatorname{tang} \varphi\right)^2 + 1} - 1 \right)$$

(das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem  $O$  höher oder tiefer als  $O''$  liegt); denn die Correction für  $(n+1)$  besteht aus zwei Theilen, nämlich aus der Correction  $x$  für  $m=OO''$  und aus der Correction  $(y-x)$  für  $n+1-m=O'O'$ . Die erstere ist gefunden worden:

$$x = \pm \frac{b}{a} r \operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi \operatorname{tang} \varphi,$$

die letztere wird eben so gefunden:

$$y-x = \mp \frac{b}{a} r \operatorname{tang} \frac{1}{2} (\alpha - \varphi) \operatorname{tang} (\alpha - \varphi),$$

wo  $\alpha$  den Winkel bezeichnet, den die Tangenten der Kugel durch  $O$  und  $O'$  mit einander machen. Hiernach ist:

$$y = \pm \frac{b}{a} r \left( \operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi \operatorname{tang} \varphi - \operatorname{tang} \frac{1}{2} (\alpha - \varphi) \operatorname{tang} (\alpha - \varphi) \right),$$

woraus der obige Werth folgt, wenn man bedenkt, dafs:

$$\operatorname{tang} \varphi + \operatorname{tang} (\alpha - \varphi) = \frac{n}{b},$$

und wenn man  $(\sqrt{\operatorname{tg}(\alpha - \varphi)^2 + 1} - 1)$  für  $\operatorname{tg} \frac{1}{2} (\alpha - \varphi) \operatorname{tg} (\alpha - \varphi)$  schreibt.

Werden diese Correctionen zu  $m$  und  $(n+1)$  im Bruche  $\frac{m}{n}$  hinzugefügt, so erhält man:

$$\frac{m+x}{n+y} = \frac{m \pm \frac{b}{a} r \operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi \operatorname{tang} \varphi}{n \pm \frac{b}{a} r \left( \operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi \operatorname{tang} \varphi - \sqrt{\left(\frac{n}{b} - \operatorname{tang} \varphi\right)^2 + 1} - 1 \right)}$$

Bedenkt man nun noch, dafs:

$$\frac{m}{b} = \operatorname{tang} \varphi,$$

folglich:

$$\sqrt{\frac{mm}{bb} + 1} - 1 = \operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi \operatorname{tang} \varphi$$

ist, so findet man:

das Auge tiefer als der  $k$ te oder höher als der  $(k+1)$ te Skalenthail steht, mit  $m_1$ ,  $m$  und  $-m'$ , und betrachtet diese Größen als Werthe, welche einer Variablen  $x$  zu geben sind, damit ihre Function  $y$  der Reihe nach die Werthe  $k-1$ ,  $k$  und  $k+1$  erhalte; so hat man zur Bestimmung dieser Function folgende zusammengehörige Werthe von  $x$  und  $y$ :

$$\begin{array}{l|l} y=k-1 & x=m_1 \\ y=k & x=m \\ y=k+1 & x=-m' \end{array}$$

Wählt man die Function  $y$  von der Form:

$$y=a+bx+cx^2,$$

so ergibt sich aus obigen Werthen für  $a$ ,

$$a=k+\frac{m}{n_1}+\left(\frac{m}{n}-\frac{m}{n_1}\right)\cdot\frac{n_1+m}{n_1+n},$$

worin  $n_1$  und  $n$  für  $m_1-m$  und  $m+m'$  gesetzt sind. Aus der Vergleichung der Bedeutung von  $x$  mit Fig. 2 ergibt sich nun, daß  $x$  die Tangente des Winkels der

$$\frac{m \pm x}{n \pm y} = \frac{m \pm \frac{b}{a} \left( \sqrt{\frac{mm}{bb} + 1} - 1 \right)}{n \pm \frac{b}{a} \left( \sqrt{\frac{mm}{bb} + 1} - \sqrt{\left(\frac{n-m}{b}\right)^2 + 1} \right)}.$$

Dieser Ausdruck ist in den beiden Fällen, wenn  $\frac{m}{n} = 0$  und

wenn  $\frac{m}{n} = 1$ , wirklich  $= \frac{m}{n}$ , wie oben behauptet worden

ist. Man erhält hieraus näherungsweise, wenn man  $\frac{m^4}{b^4}$  und

$\left(\frac{n-m}{b}\right)^4$  vernachlässigt, und  $b=na$  setzt:

$$\frac{m \pm x}{n \pm y} = \frac{m}{n} \pm \frac{x}{n} \mp \frac{my}{nn} = \frac{m}{n} \pm \frac{r}{2aa} \left(\frac{m}{n}\right) \left(1 - \frac{m}{n}\right),$$

woraus sich ergibt, daß der Factor  $f = \frac{r}{2aa}$  ist, d. i. gleich dem

Halbmesser dividirt, durch das doppelte Quadrat des Abstands der Quecksilberkuppe von der Skale, was zu beweisen war.

Visirlinie mit dem Horizonte ist für den Halbmesser  $MO'' = b$ . Wird die Tangente dieses Winkels Null gesetzt, so ist  $y = a$  die Höhe der Quecksilberkuppe in Skalentheilen. Diesem Ausdrucke für die gesuchte Höhe kann man auch folgende Form geben:

$$a = k + \frac{m}{n} - \frac{n(n_1 - n)}{n_1(n_1 + n)} \cdot \frac{m}{n} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right),$$

woraus man wieder, wie oben, sieht, daß die dem Bruche  $\frac{m}{n}$  nach Vertauschung der Spitze mit einer runden Fläche am Ende des zu messenden Körpers hinzuzufügende Correction den Bruch  $\frac{m}{n}$  selbst und dessen Ergänzung zu 1 zum Factor hat. Die Ermittlung dieser Correction läßt sich endlich dazu benutzen, den Abstand der Skale von der Quecksilberkuppe (bei gegebener Krümmung der Quecksilberoberfläche) so einzurichten, daß jene Correction unmerklich wird, und vernachlässigt werden kann. Das Product  $\frac{m}{n} \left(1 - \frac{m}{n}\right)$  ist nämlich am größten ( $= \frac{1}{4}$ ), wenn  $\frac{m}{n} = 1 - \frac{m}{n} = \frac{1}{2}$ . Soll daher jene Correction nie  $\frac{1}{100}$  Skalenthail übersteigen, so darf der Factor  $\frac{n(n_1 - n)}{n_1(n_1 + n)}$  nicht größer als  $\frac{1}{25}$  seyn, was erreicht wird, wenn der halbe Krümmungshalbmesser der Quecksilberkuppe dem Quadrate des fünften Theils ihres Abstandes von der Skale gleich ist, beides in Skalentheilen ausgedrückt. Wendet man daher eine Millimeter-skale an, und beträgt der Krümmungshalbmesser der Quecksilberkuppe 8 Millimeter, so muß der Abstand der Skale von der Quecksilberkuppe 10 Millimeter betragen. Alsdann kann man sich zur Berechnung der Höhe der Quecksilberkuppe derselben einfachen Regel bedienen,

wie wenn das Ende des zu messenden Gegenstandes eine scharfe Spitze wäre, nämlich:

$$a = k + \frac{m}{n}.$$

### Dritter Fall.

Der zu messende Gegenstand biete an seinem Ende eine kleine Ebene mit convex gebogenem Rande dar.

Betrachtet man endlich den letzten Fall, wo nämlich die Barometerröhre so weit ist, daß der mittelste Theil der Quecksilberoberfläche ganz eben ist, so findet man die Höhe dieser Ebene am bequemsten, wenn man das Auge nie über den Horizont der Quecksilberkuppe erhebt. Mit Beibehaltung der früheren Beziehung möge daher jetzt  $k+1$  derjenige Skalentheil seyn, welcher zunächst unter dem Niveau der Quecksilberoberfläche liegt, und  $m'$  die Zahl der Skalentheile, um welche das Auge darunter gesenkt werden muß, damit die Quecksilberkuppe gerade dahinter erscheint, so ersieht man bei Wiederholung der früheren Rechnung, daß man bloß das Vorzeichen von  $m'$  zu ändern braucht, und wird zu folgender Bestimmung für die Höhe der Quecksilberkuppe geführt:

$$a = k + \left(1 + \frac{m}{n}\right) + \frac{n(n_1 - n)}{n_1(n_1 + n)} \left(1 + \frac{m}{n}\right) \frac{m'}{n}.$$

### Schlufsbemerkung.

Endlich bemerke ich noch, daß die von mir vorgeschlagene Einrichtung der Barometerskala eine eigenthümliche und nützliche Anwendung finden kann bei Untersuchung der Capillaritäts-Erscheinungen, weil sie ein sehr einfaches und genaues Mittel darbietet, die Gestalt der Quecksilberkuppe zu erforschen. In Fig. 3 Taf. I stellen  $a, b, c, d, e, f$  sechs auf einander folgende Theilstriche der Skale dar;  $A, B, C, D, E, F$  dagegen die

Punkte, wo sich das Auge befinden müsse, damit die Quecksilberkuppe hinter jenen Theilstrichen erscheine. Man ziehe die Linien *Aa*, *Bb*, *Cc*, *Dd*, *Ee*; *Ff* und verlängere sie respective über *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *f* hinaus, so erhält man die Tangenten der Quecksilberkuppe, und folgert daraus, daß die Curve *klmnop*, welche jene Linien zu Tangenten hat, die Gestalt der Quecksilberkuppe darstellt. Die Lage der Punkte *A*, *B*, *C*, *D*, *E* und *F* gegen die Theilstriche *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *f* wird, wie wir oben gesehen haben, bloß durch die Betrachtung des Spiegelbildes der Skale und des Auges vollständig bestimmt.

---

#### IV. Ueber die Construction des Thermometers; von F. Rudberg.

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handling. f. 1834, p. 354*)<sup>1)</sup>.

---

Da die mannigfaltigen und in so hohem Grade bewundernswürdigen Phänomene der Wärme einen der interessantesten und wichtigsten Gegenstände der physikalischen Speculation ausmachen; und da das Thermometer fast das einzige Instrument ist, welches sich zur qualitativen und quantitativen Untersuchung dieser Erscheinungen gebrauchen läßt, so kann man offenbar auf die Vervollkommnung dieses Instruments nicht Aufmerksamkeit genug verwenden. Freilich vermögen Thermoskop und Thermomultiplikator weit kleinere und fast unglaublich kleine Temperaturdifferenzen anzugeben; allein ihre Anzeigen sind nur relativ, und daher können sie bei einer quantitativen Untersuchung nicht mit Sicherheit angewandt werden, zuweilen nicht einmal bei einer qualitativen, weil

1) Eine kurze Anzeige von dieser Arbeit wurde bereits in Bd. 37 (S. 376) dies. Annal. mitgetheilt. P.

ihnen die Vergleichbarkeit abgeht. Dasselbe gilt von den so äußerst empfindlichen Metallthermometern.

Das Quecksilberthermometer (denn dessen Vorzug vor allen übrigen mit andern Flüssigkeiten gefüllten Thermometern ist so allgemein bekannt, daß er hier nicht dargethan zu werden braucht) bleibt also das hauptsächlichste und wichtigste Instrument, auf dessen Zuverlässigkeit in seinen Angaben die sichere Entwicklung der Wärmelehre beruht. Seit die Physik in neuerer Zeit einen vorsichtigeren Charakter angenommen hat, und man sich nicht mehr mit einer nur auf das Allgemeine einer Erscheinung ungefähr passenden Erklärung begnügt, sondern sich bemüht, wie in der Astronomie, eine Erscheinung in ihrem ganzen Detail zu verfolgen, und mit möglichster Genauigkeit quantitativ zu bestimmen, um zu sehen, ob die aufgestellte Erklärung in jeder Hinsicht vollkommen Stich halte, was natürlich den Gebrauch von sicheren und feineren experimentellen Hilfsmitteln hat immer mehr fühlbar machen müssen, ist auch von Zeit zu Zeit die Verbesserung der Construction des Thermometers ein Gegenstand der Untersuchungen der Physiker gewesen. So haben Cavendish, Gay-Lussac, Hällström, Egen u. m. A. sich damit beschäftigt. Ueberdies ist auch von andern Seiten die Aufmerksamkeit hierauf hingelenkt worden, wegen des Interesses, welches Astronomie, Meteorologie, Physik, Geographie und andere Wissenschaften an zuverlässigen Temperaturbestimmungen finden müssen.

Hienach sollte man nun vermuthen, die Construction des Thermometers habe schon eine hinlängliche Genauigkeit erreicht. Allein, wiewohl das Thermometer schon bedeutend verbessert worden ist, nicht bloß hinsichtlich der Richtigkeit in den Angaben eines einzelnen Instruments, sondern auch in Betreff der Vergleichbarkeit der Angaben zweier an verschiedenen Orten, zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen verfertigt-



ten Instrumenten, so bleibt dennoch zu dessen Vollkommenheit noch sehr viel zu thun übrig. Ich habe alle über diesen Gegenstand bekannt gemachten Angaben benutzt, glaube auch durch Untersuchungen, die ich seit 1829 mit schweren Kosten und bedeutender Aufopferung von Zeit bei besonderen Gelegenheiten angestellt, mehre wesentliche Verbesserungen aufgefunden zu haben, aber dennoch ist es mir nicht möglich gewesen, eine absolute Sicherheit von 0,01 eines Grades zu erreichen.

Das Problem der Thermometer-Construction kommt im Allgemeinen darauf zurück, den Unterschied der Volume, welche das Quecksilber scheinbar in Glas bei zwei als unveränderlich angenommenen Temperaturen einnimmt, in eine gewisse Anzahl gleich großer Theile zu theilen; es zerfällt demnach offenbar in drei partielle Aufgaben, nämlich: Bestimmung der einen und der andern dieser festen Gränztemperaturen, und Theilung der scheinbaren Volumsanwüchse. Was diese Temperaturen betrifft, so sind sie, nach Uebereinkunft, bekanntlich: der Gefrierpunkt des Wassers und der Siedpunkt desselben bei einem bestimmten Barometerstand. Die Theilung in gleiche Volumtheile setzt eine Untersuchung über dem innern Durchmesser der Röhre oder die etwaigen Ungleichheiten des Kalibers voraus, und ist, wenn diese bekannt sind, leicht ausgeführt. Die Thermometer-Construction beruht also auf drei Elementen, auf der Bestimmung des Frost- und Siedpunkts, und auf der Kalibrirung der Röhre. Ich werde nun diese Elemente einzeln betrachten, mit Uebergang jedoch der historischen Auseinandersetzung dessen, was über diesen Gegenstand bereits von längerer Zeit her geleistet wurde, weil dies theils von geringerer Wichtigkeit für die Sache ist, theils auch zu weitläufig seyn würde.

## 1) Bestimmung des Frostpunktes.

Eine feste, bei allen Gelegenheiten gleiche Temperatur zu erhalten ist leicht, und auch längst bekannt. Man nimmt nämlich zusammengeballten, mit etwas Wasser befeuchteten Schnee, oder, wenn man diesen nicht erhalten kann, anderen Schnee, den man mit so viel kalten destillirten Wassers übergießt, daß daraus eine halbdurchsichtige Masse entsteht, oder nimmt endlich, in Ermanglung von Schnee, fein zerstoßenes, zerriebenes oder mit einem scharfen Eisen geschabtes Eis, das man ebenfalls mit Wasser befeuchtet. Wenn man hierin das Thermometer einsetzt, mit Beachtung, daß nicht bloß die Kugel, sondern auch ein möglichst großer Theil der Röhre, von der Kugel ab bis zum Ende der Quecksilbersäule, in den Schnee versenkt sey, und wenn man darauf sieht, daß die Kugel überall mit dem abkühlenden Mittel in Berührung stehe, so findet man bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs das Ende der Quecksilbersäule immer auf der nämlichen Stelle, und folglich den Frostpunkt sicher bestimmt. Es bleibt nun weiter nichts übrig, als die Lage des solchergestalt vollkommen festen Punkts mit äußerster Genauigkeit zu bestimmen. Wirklich wäre durch die Unveränderlichkeit der unter den eben genannten Umständen erhaltenen Temperatur wenig oder nichts gewonnen, wollte man nicht die Angabe des Instruments bei dieser Temperatur scharf bezeichnen, d. h. einen Punkt auf der Röhre, in der auf deren Länge winkelrechten Ebene, welche das Ende der Quecksilbersäule berührt. Das gewöhnlich angewandte Mittel, diese Lage durch einen umgebundenen Seidenfaden oder einen Diamantstrich zu bezeichnen, ist sicher zu roh, um hier in Betracht zu kommen. Das von mir eingeschlagene Verfahren ist nachfolgendes.

Nachdem auf der Thermometerröhre, winkelrecht gegen deren Länge, und am besten in der Nähe des Nullpunkts, ein feiner Diamantstrich gezogen worden, wird

der Abstand dieses Strichs von jenem Punkt auf die Weise gemessen, welche ich nun beschreiben will. Man befestigte die Röhre auf einer Messingplatte  $AB$  (Taf. I Fig. 4) dadurch, daß man den in der Mitte hügel förmigen Messingstreif  $mm$  auf die Röhre legt, und ihn, nachdem zwischen beide eine dünne Korkscheibe eingeschoben worden, mittelst der Schrauben  $SS$  festschraubt. Die Messingplatte war in der Mitte  $abcd$  mit feinem Silber ausgelegt und auf diesem mit einer genauen Theilung versehen, deren Theile so klein waren, daß 198 derselben auf einen Decimalzoll gingen. Zur Ablesung diente ein einfaches Mikroskop  $DE$ , gehalten von der Hülse  $G$  und deren Ständer  $NMP$ , welcher mit seinem unteren Ende  $MP$  die Platte  $AB$  umfaßte und damit verschoben werden konnte. Das Mikroskop besaß nur eine dreimalige Vergrößerung, damit das Ende der Quecksilbersäule und die um die Dicke der Röhre tiefer liegende Theilung zu gleicher Zeit deutlich gesehen werden konnten. Bei stärkerer Vergrößerung würde natürlich die eine undeutlich geworden seyn, wenn die andere deutlich gewesen wäre. Um ferner beim Ablesen die Parallaxe zu vermeiden, welche nach der verschiedenen Stellung des Auges entstehen kann, wenn beide Objecte nicht in derselben Ebene liegen, befand sich am oberen Ende der Röhre  $DE$  ein Deckel mit einem kleinen Loche  $o$ , und in der Röhre selbst, etwa einen halben Zoll vom Objectiv  $E$ , ein messingenes Diaphragma, dessen kreisrunde Oeffnung eine Linie im Durchmesser hielt. Das Mikroskop wurde hiebei immer so weit verschoben, bis das Ende der Quecksilbersäule sich in der Mitte dieser Oeffnung befand, wodurch, da das Auge nur durch das kleine Loch  $o$  sehen konnte, die Parallaxe fast ganz aufgehoben ward. Nach einiger Uebung konnte man beim Ablesen durch Schätzung noch mit ziemlicher Sicherheit  $\frac{1}{2}$  einer Abtheilung der Skale bestimmen. Die Bestimmung der Lage des Nullpunkts geschah nun so, daß

man erst beobachtete, welchem Strich der Theilung der Diamantstrich entsprach; dann wurde das Thermometer in die Schnee- oder Eismischung gesetzt, und endlich, nachdem es darin längere Zeit gestanden hatte, der das Ende der Quecksilbersäule berührende Theilstrich abgelesen. Der Abstand dieses von dem vorhergehenden ergab nun genau, wie viel Skalenteile der Nullpunkt über oder unter dem auf der Röhre befindlichen Diamantstrich lag.

Das eben Angeführte reicht hin, um die Lage des Nullpunktes mit aller erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen. Wiederholt man diese Bestimmung nach längeren Zwischenzeiten, so findet man, wie zuerst Bellani im J. 1822 bemerkt hat, daß der Nullpunkt sich wirklich verändert hat und in der Röhre höher gerückt ist, so daß mit demselben die *ganze Skale* einer langsam und oft unregelmäßig fortdauernden *Verschiebung auf der Röhre unterworfen* ist. Diese ist nach kurzer Zeit insbesondere dann merkbar, wenn der Nullpunkt an einem eben gefüllten und zugeblasenen Thermometer bestimmt worden ist, und sie kann in diesem Fall einen ganzen Grad und mehr betragen. Um einer so bedeutenden Verschiebung zuvorzukommen, muß man den Nullpunkt erst nach längerer Zeit bestimmen, z. B. erst einige Monate nach dem Zublasen der Röhre. Nach Verlauf einer bedeutenderen Zeit wird die Veränderung weniger merklich und oft ganz unmerklich. Die Normalthermometer, welche ich i. J. 1830 zu einem eigenen Behufe construirt habe, waren über ein Jahr alt als ich sie graduirte, und deshalb änderte sich auch später der Nullpunkt nicht merklich mehr. Indes muß man doch, nach Beachtung aller der eben vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln, die Lage des Nullpunkts von Zeit zu Zeit prüfen, um sich ganz auf die Angaben des Thermometers verlassen zu können, und wenn der dabei beobachtete Betrag der Verschiebung eine constante Größe

bleibt, denselben von jeder Gradzahl über Null abziehen, und zu jeder solchen unter Null addiren.

Was die Ursache der Verschiebung des Nullpunkts betrifft, so muß sie nothwendig in einer Veränderung des Volums der Kugel liegen. Einige Physiker haben freilich vermuthet, sie liege darin, daß das Quecksilber Luft absorbire und dabei sein Volum vergrößere; allein diese Ansicht ist ganz unrichtig, wie dieß daraus hervorgeht, daß die Verschiebung des Nullpunkts besonders in vollkommen luftleeren Thermometern stattfindet; dagegen gar nicht oder wenigstens höchst unbedeutend in den lufthaltigen. Die Volumsveränderung der Kugel rührt wahrscheinlich von dem Druck der Atmosphäre auf die Außenfläche derselben her, welchem die Quecksilbersäule, je nach ihrer mit der Temperatur veränderlichen Höhe, nur mit einer bedeutend geringeren Kraft entgegen wirken kann, wenn das Thermometer luftleer ist. Aber freilich bleibt hiebei noch unerklärt, weshalb die Zusammendrückung der Kugel nicht sogleich nach dem Zuschmelzen ihren ganzen Betrag erreicht, sondern noch später fortfährt zuzunehmen. Man könnte folgende Erklärung hievon geben, welche man indess bloß als hypothetisch ansehen darf. Bezeichnet  $h$  den Druck der Atmosphäre und  $mt$  die Länge der Quecksilbersäule, gerechnet vom Anfange der Röhre (wo  $t$  die Thermometergrade sind), so ist, wenn man vom Durchmesser der Kugel absieht, der äußere Druck auf die Kugel  $= h - mt$ ; dieser wird folglich desto größer je kleiner  $t$  ist, d. h. die Kugel wird desto mehr zusammengedrückt je niedriger die Temperatur ist. Da die Glathelchen hiebei gleichsam in einander gekeilt werden, ist es wenigstens nicht unmöglich, daß sie beim Steigen der Quecksilbersäule und dadurch erfolgenden Verminderung des Drucks auf die Kugel nicht wieder ihre frühere, der höheren Temperatur entsprechende Lage annehmen, so daß dann die Kugel merklich kleiner bleibt als sie sonst bei

dieser Temperatur eigentlich seyn würde. Je öfter oder je länger die Kugel einer bedeutenden Kälte ausgesetzt wird, desto merkbarer würde auch deren Verkleinerung werden. Einleuchtend ist, daß diese mechanische Volumsverringering in ihren Folgen nicht verwechselt werden muß mit der, welche in gleichem Sinn bei Erniedrigung der Temperatur stattfindet, weil, wenn diese allein wirkt, die Theilchen sich einander mit Beibehaltung ihrer relativen Lage nähern, wodurch sie, bei wiederholten Erhitzungen zu demselben Grade, immer auf denselben wechselseitigen Abstand wieder zurückkommen. Ist die von Vicat neuerlich <sup>1)</sup> mitgetheilte Angabe richtig, daß ein Metalldraht, bei Spannung durch ein Gewicht, weit geringer als das, welches er, ohne eine bleibende Verlängerung zu erfahren, zu tragen im Stande ist, nach Verlauf einer kürzeren Zeit bedeutend ausgedehnt wird, so scheint es nicht unglaublich, daß ein lang anhaltender Druck beim Glase eine bleibende Zusammendrückung bewirken könne. Daß die Erhöhung des Nullpunkts oft ganz unregelmäßig und folglich nicht proportional der Zeit ist, scheint auch nach dieser Erklärung natürlich, weil die Proportionalität nur in dem Fall stattfinden könnte, wenn die Temperatur unverändert bliebe, die Quecksilbersäule also immer gleiche Höhe in der Röhre einnähme. Setzt man das Thermometer ab und zu einer strengen Kälte aus, so wird auch dabei die Volumsverringering bedeutender.

Daß in der That ein geringer Druck von außen das Volum der Kugel vermindert, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Kugel, nachdem man sie mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. mit mehrfach zusammengeschlagenem Papier, umgeben hat, sanft mit den Fingern drückt: bei jedem Druck wird die Quecksilber-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 35.* (Annal. Bd. XXXI S. 108).

skale sogleich verlängert <sup>1)</sup>). Einen ferneren und directen Beweis hievon liefert der Umstand, daß ein Thermometer, welches mehre Grade unter Null besitzt, und in welchem also bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber hoch in der Röhre steht, bei senkrechter Stellung eine *geringere* Zahl von Graden angiebt als bei horizontaler Lage. Daß übrigens die Glasdicke des Behälters und dessen Gestalt von Einfluß seyn müsse, ist klar. Auch hat man schon bei Thermometern gefunden, daß, je nach der grösseren oder geringeren Dicke des Glases oder nach der kugelförmigen oder cylindrischen Gestalt des Behälters, die Verschiebung des Nullpunkts ungleich ist. Gewiß könnte man der Kugel eine solche Glasdicke geben, daß der Nullpunkt sich nicht mehr änderte; allein das Thermometer würde dann so unempfindlich, daß es für die meisten Untersuchungen untauglich wäre.

Durch Einschließung von Luft in die Röhre sollte man die Verschiebung der Skale verhüten können. Allein man würde diesen Zweck doch nur dadurch erreichen, daß man die Röhre verbände mit einem mit trockener Luft gefüllten Behälter, von solcher Gröfse, daß das ganze innere Volum der Röhre höchst unbedeutend gegen denselben wäre, damit die durch das Steigen und Sinken des Quecksilbers hervorgebrachte Veränderung in der Elasticität der eingeschlossenen Luft ohne Einfluß bliebe. Auch haben die Thermometer, welche am oberen Ende ihrer Röhre eine kleine Kugel vom 3- bis 400-fachen Volum der Röhre besaßen, und mit Luft gefüllt waren, keine merkbare Aenderung im Nullpunkt gezeigt. Indefs sind die Unbequemlichkeiten, die hieraus entspringen, weit grösser als die in Folge des Verschiebens der Skale, da dieses jeden Augenblick ihrer Gröfse nach bestimmt werden kann, und nach längerer Zeit ganz auf-

1) Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung bei den freilich zu wissenschaftlichen Untersuchungen wenig üblichen Thermometern mit platten cylindrischen Behältern. P.

hört. Denn erstens überzieht sich das Ende der Quecksilbersäule, sobald nicht ganz reines Quecksilber genommen worden, mit einer Haut, welche Flecke in der Röhre absetzt, und dadurch das Thermometer zu feineren Untersuchungen unbrauchbar macht; für's zweite können auch in einem so verfertigten Thermometer die Kalibrirungsfehler nicht bestimmt werden, weil der Widerstand der Luft die Verschiebung der abgetrennten Säule hindert. Ein Thermometer aber erst luftleer zu kalibrieren und graduiren, und sodann am oberen Ende auszublasen, würde, wenn es sich auch ohne Schwierigkeit und ohne Schaden für das Thermometer bewerkstelligen liesse, wenig nützen, weil die hineingelassene Luft die Kugel erweitern und dadurch die angebrachte Skale unrichtig machen würde.

Ich halte es daher für das Rathsamste, daß man das Thermometer erst längere Zeit nach dem Zublasen graduire, daß man später von Zeit zu Zeit, und allemal bei jeder genaueren Temperaturbestimmung, die etwaigen Veränderungen des Nullpunkts prüfe und den Collimationsfehler der Skale berichtige.

## 2) Bestimmung des Siedpunkts.

Die Temperatur, bei welcher Wasser siedet, ist bekanntlich nicht immer gleich, und hängt ab von Umständen, deren Einfluß erst untersucht und ihrem numerischen Werthe nach bestimmt werden muß, ehe man durch das Sieden des Wassers eine feste, immer mit Sicherheit wieder auffindbare Temperatur erhalten kann. Klar ist, daß man erstlich eine Uebereinkunft über eine gewisse, als normal anzusehende Beschaffenheit der äußeren auf das Sieden einwirkende Umstände zu treffen habe, und daß man ferner, wenn diese Umstände, wie natürlich sehr oft der Fall ist, nicht immer von gleicher Beschaffenheit sind, nach sicheren Berichtigungen suchen müsse, durch welche jede Beobachtung gehörig reducirt werden könne.

Die



Die äußeren Umstände, welche, wie man gefunden, auf die Siedhitze des Wassers einwirken, sind, in der Voraussetzung, daß man destillirtes Wasser anwende, hauptsächlich zwei:

- 1) Der Druck der Atmosphäre oder der Barometerstand, und
- 2) die Beschaffenheit des Gefäßes.

Der Einfluß des ersteren ist längst bekannt, und er läßt sich auch leicht berechnen, da er davon herrührt, daß die Dämpfe beim Sieden einen dem atmosphärischen Drucke gleiche Spannkraft besitzen müssen, um den Widerstand zu überwinden, welchen dieser ihrem Ausbreitungsbestreben entgegensetzt. Man braucht nämlich nur die Tafeln über die Beziehung zwischen der Spannkraft und der Temperatur des Wasserdampfs anzuwenden, wie sie durch die genauen Versuche von Southern, Arago und Dulong gegeben worden sind. *Als normalen Barometerstand ist man, aus natürlichem Grunde, übereingekommen den auf 0° reducirten Mittelstand am Meeresspiegel oder den von 76 Centimetern anzunehmen.* Die Temperatur  $100^\circ \pm \tau$ , bei welcher das Sieden geschieht, wenn der Barometerstand  $= 76 \pm \delta$  ist, wird aus der angeführten Tafel erhalten, nach welcher mit mehr als hinreichender Annäherung:

$$\tau = 0,037818 \delta - 0,0018563 \delta^2,$$

woraus, wenn der Abstand zwischen dem Frostpunkt und dem bei  $76 \pm \delta$  beobachteten Siedpunkt gleich  $l$  ist, der Abstand zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ , falls die Röhre vollkommen cylindrisch ist, wird  $= l \frac{100}{100 \pm \tau}$ .

Die Einwirkung des Gefäßes auf die Siedhitze des Wassers ist zuerst von Gay-Lussac entdeckt. Er fand, daß wenn man  $100^\circ$  die Siedhitze des Wassers in einem eisernen Gefäße bei einem auf  $0^\circ$  reducirten Barometerstand von 76 Centimetern nennt, die Temperatur, bei welcher das Wasser unter demselben Luftdruck in einem

Glasgefäß siedet, gleich  $101^{\circ},23$  ist. Bei der von mir unternommenen Wiederholung dieser Bestimmung fand ich  $=101^{\circ},33$ , was von dem vorstehenden um  $0^{\circ},1$  abweicht, wahrscheinlich in Folge einer Verschiedenheit der Glassorten. Aehnliche, obwohl geringere, Unterschiede zeigen sich auch bei anderen Gefäßen. Demgemäß ist man allgemein darin übereingekommen, *dafs der Siedpunkt in einem eisernen Gefäfse bestimmt werden müsse*, da dieses leicht zu erhalten ist, und das Wasser darin nicht mit Schwierigkeit siedet wie in Glasgefäßen.

Nachdem man sich auf diese Weise versichert hielt, dafs man zu allen Zeiten und an jedem beliebigen Ort durch das Sieden von Wasser eine feste Temperatur erlangen könne, die genau  $100^{\circ}$  betrage, oder deren Abweichung von  $100^{\circ}$  aus dem Barometerstande leicht berechnet werden könne, blieb noch die Schwierigkeit, den Siedpunkt zu bezeichnen, und dafür zu sorgen, dafs die nämliche Temperatur, welche die Kugel erhält, auch dem ganzen Theil der Röhre, in welchem das Quecksilber aufsteigt, mitgetheilt werde. Diese Bedingung ist sicher von der größten Wichtigkeit; denn wenn die Temperatur der Kugel  $=100^{\circ}$  und die der Röhre  $=t$  wäre, angenommen dabei, zur größeren Einfachheit, der Nullpunkt liege an der Kugel selbst, so wird, weil die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase für jeden Grad  $=\frac{1}{1000}$  ist, bei blofser Eintauchung der Kugel in das Wasser, statt  $100^{\circ}$ , die Temperatur:

$$=98^{\circ},44 + 0^{\circ},0156 t$$

angegeben, die desto niedriger ist je kleiner  $t$ . Wenn z. B. im Durchschnitt  $=50^{\circ}$  wäre, so würde die Temperatur nur  $=99^{\circ},22$ , und also der Fehler  $=0^{\circ},78$ . Cavendish, der zuerst die Aufmerksamkeit hierauf lenkte, hat auch zuerst das jetzt übliche Verfahren zur Erhitzung der Röhre angegeben.

In Betreff des Erhitzungsverfahrens sieht man leicht ein, dafs es nicht gleichgültig sey, bis zu welcher Tiefe

man das Thermometer in das Wasser einsenkt, denn die Temperatur nimmt mit der Tiefe zu, so daß, wenn die an der Oberfläche dem Barometerstande  $= h$  entspräche, die in der Tiefe  $e$  dem Barometerstande  $= h + \frac{e}{13,6}$  entsprechen würde, wo 13,6 das specifische Gewicht des Quecksilbers ist. Die Kugel muß folglich nur eben unter der Oberfläche des Wassers gehalten werden, und, wenn auch die Röhre dieselbe Temperatur haben soll, so scheint auf dem ersten Blick kein anderes Mittel dazu vorhanden, als daß man das ganze Thermometer horizontal unter das Wasser lege, was indess doch mit mehreren Unannehmlichkeiten verknüpft seyn würde. Indess fand Cavendish, daß man diese vermeiden könne, wenn man das Sieden in einem Gefäß mit langem und schmalem senkrechten Halse vornimmt, und das Thermometer in dessen Axe stellt. Er beobachtete, was man später glaubte bestätigt gefunden zu haben, *daß die Temperatur des aufsteigenden Dampfs genau die des Wassers an seiner Oberfläche sey*. Auf diesem Grundsatz beruht der von ihm vorgeschlagene und nunmehr allgemein angenommene Apparat zur Bestimmung des Siedpunkts, bei welchem es also gleichgültig ist, ob auch die Kugel selbst sich über dem Wasser befinde. In späteren Zeiten hat man auch, auf Veranlassung der von Gay-Lussac entdeckten Abhängigkeit des Siedpunktes von der Beschaffenheit des Gefäßes, vorgeschrieben, der Apparat müsse nothwendig von Eisen seyn.

Gewiß scheint der Gegenstand durch das eben angeführte Resultat zu einer Einfachheit und Sicherheit gebracht, welche wenig oder nichts zu wünschen übrig läßt. Allein bei genauerer Untersuchung fand ich doch, daß entweder der eben angeführte Satz *von der Gleichheit der Temperatur im Dampf und im Wasser an seiner Oberfläche* <sup>1)</sup> *unrichtig seyn müsse*, oder daß die Reduction

1) Dieser Satz war als vollkommen richtig angenommen. Bic.

wegen des Barometerstandes nicht streng gültig seyn könne. Eins von beiden muß stattfinden, und sollte es mit letzterem der Fall seyn, so wäre eine sichere Bestimmung des Siedpunkts und folglich eine genaue Construction des Thermometers, mithin auch eine genaue Temperaturbestimmung unmöglich.

Da der erwähnte Temperatur-Unterschied zwischen dem in Glas- und Metallgefäßen siedenden Wasser, welcher bis  $1^{\circ},3$  steigt, unmöglich von etwas anderem als davon abgeleitet werden kann, daß das Wasser vom Glase stärker als vom Metall angezogen wird, und da sich vernünftigerweise die Anziehung des letzteren nicht als  $=0$  annehmen läßt, so ist klar, daß, wenn die Temperatur beim Sieden in einem Gefäße, welches keine Anziehung äußerte, gleich  $T$  wäre unter einem Luftdruck von 76 Centimetern, die Siedtemperatur in einem Eisengefäße nothwendig größer, oder  $=T+\tau$ , und in einem Glasgefäße  $=T+\tau+1^{\circ},3$  seyn würde. Aber dieß ist wieder  $T$ , welches der Elasticität 76 Centimeter entspricht; denn  $T$  ist mit andern Worten die Temperatur, bei welcher, wenn wir uns vorstellen der Druck der Atmosphäre wäre z. B. doppelt so groß als er wirklich ist, der Wasserdampf, der in diesem Fall schon aus nicht siedendem Wasser sich bilden würde, die Elasticität  $=76$  Centimet. besäße. Diese kann also eben so wenig  $T+\tau$  als  $T+\tau+1^{\circ},3$  entsprechen, und dennoch wird das erstere angenommen. Die Wichtigkeit dieser Bemerkung in Bezug auf die Reduction wegen des Barometerstandes ist einleuchtend. Man könnte zwar meinen, es sey für die Ermittlung des Siedpunkts gleichgültig, ob man 76 Centimeter als der Temperatur  $T+\tau$  oder der  $T+\tau+1^{\circ},3$

*Traité de physique experiment. et mathem. T. 1 p. 45. »Il est donc indifférent, que la boule soit plongée dans l'eau à la surface ou dans la vapeur, et par conséquent les températures de cette eau et de la vapeur qui s'en échappe sont les mêmes aussi.«*  
Eben so andere Schriftsteller. |

entsprechend ansehe, wenn man nur immer dieselbe Art von Gefäß anwendete; und in der That wäre dies auch der Fall, wenn entweder der Siedpunkt immer genau bei 76 Centimetern bestimmt würde, oder wenn die Elasticität des Dampfs immer direct der Temperatur proportional wäre. Allein das Erstere läßt sich höchst selten bewerkstelligen, und das Letztere findet nicht statt, im Gegentheil nimmt die Spannkraft im stärkeren Verhältniß zu als die Temperatur; dadurch wird dann die Größe  $d$ , um welche der Barometerstand verschieden ist von  $0,76$ , nicht bloß unsicher, sondern auch ganz unmöglich anzufinden. Nehmen wir z. B. an, es sey  $\tau = 1,0$ , und der beobachtete Barometerstand  $= 77,4$  Centimetern oder  $1,4$  Centimeter über dem mittleren Stand. Diesem entspricht, nach der Tafel über die Spannkraft, die Temperatur  $= 100,51$ , und folglich müßte hienach die Temperatur  $0,51$  höher als die Normaltemperatur seyn. Da nun aber in Wirklichkeit die Temperatur des Dampfs bei 76 Centimetern gleich ist mit der des Wassers im Metallgefäß, oder  $= 101,0$ , so läßt sich unmöglich einsehen, was für eine Berichtigung für die  $1,4$  Centimeter, den Ueberschuß über den mittleren Barometerstand, anzubringen sey. Das Dalton'sche Gesetz (über die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten scheint nicht anwendbar zu seyn, weil die Wasserdämpfe von 76 Centimetern und  $101^\circ$  Wärme sich im ausgedehnten Zustand befinden. Nun kommt noch hinzu, daß der Werth von  $\tau$  wirklich nicht bekannt ist, und daraus folgt also, daß, wenn der zuvor erwähnte Satz von der Gleichheit der Temperatur des Dampfs und des Wassers richtig wäre, der Siedpunkt nicht anders als in dem höchst seltenen Fall bestimmt werden könnte, daß der auf  $0^\circ$  reducirte Barometerstand genau 76 Centimeter betrüge.

Diese Betrachtung veranlaßte mich, die Temperatur des Dampfs von dem in einem Glasgefäß siedenden Wasser mit aller Genauigkeit zu prüfen, und dabei fand ich,

dafs sie ganz genau die nämliche ist, wie wenn das Wasser in einem Metallgefäfs siedet, und dafs sie in beiden Fällen genau dem zugleich beobachteten Barometerstand entspricht. Die hiebei erlangten Resultate sind in folgender Tafel enthalten. Der Versuch wurde mit dem Apparat und nach dem Verfahren angestellt, welche am Ende dieses Aufsatzes beschrieben werden sollen. Die vierte Spalte enthält den nach der Formel

$$h = \frac{h'}{1 + 0,00018018 t}$$

auf 0° reducirten Barometerstand  $h$ , worin  $h'$  der bei der Temperatur  $t$  beobachtete ist. Ich bediente mich dazu eines von Bunsen in Paris gefertigten tragbaren Barometers, welches in seiner Fassung ein Thermometer besafs, an dem die Temperatur  $t$  beobachtet wurde. Durch mehrfache Vergleiche mit einem in Berlin von Pistor und Schiek gefertigten Barometer, ermittelte ich, dafs ersteres 0,582 Centimeter zu niedrig stand, weshalb denn dieser Unterschied immer der directen Ablesung hinzugefügt wurde. Die fünfte Spalte der Tafel enthält die dem reducirten Barometerstand entsprechende Temperatur, gemäfs der Tafel über die Spannkraft des Wasserdampfs, und die sechste Spalte ist die mit dem angewandten Thermometer beobachtete Temperatur des Dampfs.

Beschaffenheit des Gefäßes.	Beobachteter Barometerst.	Temp. des Barometers.	Auf 0° reduc. Baromet.	Entsprechende Temp. d. Dampfs.	Beobach. Temp. des Dampfs.	Unterschiede.
Glas	76,704	+18°,0	76,457	100°,16	100°,08	-0°,08
Eisen	76,700	+17°,0	76,468	100°,17	100°,13	-0°,04
Glas	76,835	+20°,0	76,559	100°,20	100°,15	-0°,05
Eisen	76,817	+19°,1	76,553	100°,20	100°,12	-0°,08 1)
Glas	76,587	+18°,0	76,340	100°,12	100°,11	-0°,01
Eisen	77,037	+21°,0	76,747	100°,27	100°,22	-0°,05
Glas	77,138	+21°,3	76,843	100°,30	100°,28	-0°,02
Eisen	77,364	+19°,6	77,092	100°,40	100°,35	-0°,05

1) Bei diesen vier ersten Versuchen enthielt das angewandte Was-

Beschaffenheit des Gefäßes.	Beobachteter Barometerst.	Temp. des Barometers.	Auf 0° reduc. Baromet.	Entsprechende Temp. d. Dampfs.	Beob. Temper. des Dampfs.	Unterschiede.
Glas	77,522	+17°,4	77,280	100°,47	100°,45	-0°,02
Eisen	77,527	+18,25	77,273	100,47	100,45	-0,02
Glas	77,342	+20,0	77,065	100,39	100,39	0,00
Eisen	77,357	+19,2	77,090	100,40	100,38	-0,02
Glas	76,997	+22,1	76,691	100,30	100,27	-0,03
Eisen	77,017	+23,25	76,696	100,30	100,25	-0,05
Glas	76,825	+22,0	76,522	100,19	100,20	+0,01
Eisen	76,782	+22,5	76,470	100,17	100,16	-0,01
Glas	76,582	+20,0	76,307	100,11	100,13	+0,02
Eisen	76,635	+21,33	76,342	100,12	100,12	0,00
Glas	76,620	+18,4	76,367	100,13	100,13	0,00
Eisen	76,650	+18,75	76,392	100,14	100,15	+0,01

Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten dieser abwechselnd mit einem Glas- und einem Eisengefäß und an verschiedenen Tagen angestellten Versuchen ist so genau als man es nur verlangen kann. Das Endresultat wird also:

*Obwohl das Sieden des Wassers selbst in einem Glasgefäß bei einer etwa 1°,3 höheren Temperatur erfolgt als in einem Metallgefäß, so besitzt doch der Wasserdampf in beiden Fällen, bei gleichem Barometerstand, eine gleiche Temperatur.*

Und da überdies die Tafel zeigt, daß die Temperatur des Dampfs in jedem einzelnen Fall genau dem gerade stattfindenden Barometerstande entspricht, so folgt ferner:

*Daß die Temperatur des Wasserdampfs gar nicht von der Beschaffenheit des Gefäßes abhängt, d. h. daß sie immer einer dem Barometerstande gleichen Spannkraft entspricht.*

ser, das aus einer Apotheke genommen war, möglicherweise etwas Weingeist. Das zu den folgenden Versuchen angewandte war aus dem chemischen Laboratorium in Upsala erhalten.

Diese Versuche widerlegen also bestimmt den oft angerufenen Satz von der Gleichheit in der Temperatur des Dampfs und des Wassers; allein sie beweisen auch, daß desungeachtet der Cavendish'sche Apparat zur Bestimmung des Siedpunkts vollkommen anwendbar ist, und mit ihm das Problem, zugleich der Kugel und der Röhre eine gleiche unveränderliche Temperatur mitzutheilen, richtig gelöst werden kann, wiewohl das Raisonnement dabei bisher fehlerhaft war.

Zwar scheint der eben angeführte Satz das wider sich zu haben, daß man nicht sogleich einsieht, warum der Dampf nicht genau die Temperatur der Flüssigkeit, aus welcher er sich gebildet hat, behalten soll. Allein was für eine Ursache dieß haben mag, so ist es doch eine unbestreitbare Thatsache, daß die Anziehung des Glases, Metalles oder anderen festen Körpers nur allein in dem Wasser selbst die Temperatur, bei welcher das Sieden anfängt und fortfährt, zu erhöhen vermag, ohne einen Einfluß auf die Temperatur des dabei sich bildenden Dampfes auszuüben. Dieß ist sogar so allgemein der Fall, wie ich später, gerade auf Veranlassung dieser Thatsache, gefunden habe, daß ein Salz, in welcher Menge man es auch in dem Wasser auflöst, die Siedhitze nur bei der Lösung steigert, und zwar im Verhältniß zu seiner Menge, ohne dem Dampf auch nur im Allergeringsten eine andere Temperatur zu geben als er besitzt, wenn er, bei gleichem Barometerstande, aus reinem destillirten Wasser entwickelt wird. Da dieß den Gegenstand einer besonderen weitläufigeren Abhandlung ausmachen soll, so will ich mich nicht mit Anführung der in dieser Hinsicht erlangten Resultate aufhalten <sup>1)</sup>.

Meine Erklärung von der Thatsache, daß die Temperatur des Dampfes niedriger ist als die des Wassers

1) Die in Rede stehende Abhandlung ist auch, so weit sie das angeführte Resultat betrifft, schon in den Ann. Bd. XXXIV S. 257 mitgetheilt worden. P.



und genau einer dem Barometerstand gleichen Spannkraft entspricht, würde folgende seyn. Durch die Anziehung des Gefäßes werden die Wassertheilchen so lange am Boden zurückgehalten, bis ihre Temperatur  $= 100^{\circ} + t$  geworden oder um  $t$  Grade höher als  $100^{\circ}$ , bei welchem Wärmegrad sie sonst unter dem Luftdruck von 76 Centimetern in Dampfgestalt übergegangen seyn würden. Bei dieser Temperatur reissen sie sich von den Wänden des Gefäßes los, bemächtigen sich der Gasificationswärme, und beginnen als Dampf aufzusteigen, von der Temperatur  $100^{\circ} + t$  mit entsprechender Spannkraft, welche abnimmt wie die Temperatur, bis auch die Flüssigkeit  $100^{\circ} + t$  erlangt hat. Nachdem hierauf das eigentliche Sieden eingetreten ist, behält der Dampf nicht blofs die Temperatur  $100^{\circ} + t$ , sondern auch die entsprechende Dichtigkeit und Spannkraft, ungeachtet letztere gröfser ist als der Luftdruck, bis endlich der Dampf die Oberfläche der Flüssigkeit verläfst; von diesem Augenblick dehnt er sich aus, bis seine Spannkraft dem Barometerstande gleich geworden, seine Temperatur zugleich, in Folge der Ausdehnung, auf  $100^{\circ}$  herabgesunken ist. Die Ursache, weshalb der Dampf, so lange er noch in der Flüssigkeit ist, die Temperatur  $100^{\circ} + t$  behalten kann und muß, glaube ich liegt darin, dafs die specifische Wärme des Wassers die des Dampfes weit übertrifft, und dafs, in Folge des, der Wärmeverlust, welchen der Dampf durch Ausdehnung erleiden würde, augenblicklich durch das ihn von allen Seiten umgebende Wasser ersetzt wird. Was ferner den Umstand betrifft, dafs die Spannkraft des Dampfes fortwährend in dem über  $100^{\circ}$  erhitzten Wasser gröfser sey als der Luftdruck, so bietet er freilich die bedeutendste Schwierigkeit dar; allein er ist meines Erachtens nicht nur erklärlich, sondern auch nothwendig.

Allgemein hat man angenommen, dafs der Dampf sich in dem über  $100^{\circ}$  erhitzten Wasser im verdünnten Zustande befinde, so dafs sein Volum, wenn es bei  $100^{\circ}$

oder im Sättigungszustand  $=\rho$  wäre, es im Wasser bei  $100^\circ + t$  seyn würde:

$$= \rho \frac{1 + 0,00375(100^\circ + t)}{1,375}$$

Ferner hat man angenommen, daß der Dampf mit diesem Volum und mit einer dem Luftdruck gleichen Spannkraft aus dem Wasser emporsteige, folglich unwillkürlich auch hernach die Temperatur  $= 100^\circ + t$  behalten müsse.

Obgleich diese Schlussfolge richtig zu seyn scheint, ist doch ein wichtiger Umstand dabei übersehen worden, der nämlich, *daß der verdünnte Wasserdampf, so lange er vom Wasser zurückgehalten wird, auf allen Seiten von diesem umgeben ist, dieses also fortwährend in den bei  $100^\circ + t$  nicht gesättigten Dampfraum hinein verdunstet.* Die hierbei vergrößerte Spannkraft erweitert zwar, beim Durchgang des Dampfs durch das Wasser, beständig sein Volum; allein in demselben Augenblick erzeugt das heißere Wasser mehr Dampf, so daß die Spannkraft immer genau der Temperatur des Wassers entsprechend bleiben muß, bis endlich der Dampf die Wasseroberfläche verläßt, und, da er nun nicht mehr vom Wasser umgeben ist, sich folglich ausdehnt und eine dem Luftdruck gleiche Spannkraft, folglich auch die Temperatur  $100^\circ$  annimmt. Wie die Verdampfung in einem nicht gesättigten Dampfvolüm geschehe, kann man sich leicht durch den analogen Fall vorstellen, daß man einen  $50^\circ$  warmen und luftleeren, aber mit Dampf erfüllten Raum habe, der erst bei Abkühlung bis z. B.  $+10^\circ$  mit Dampf gesättigt sey. Bringt man nun Wasser von  $50^\circ$  in diesen Raum, in so bedeutender Menge, daß die Temperatur durch die Verdunstung nicht merklich sinkt, so wird er unmittelbar mit Dampf von  $50^\circ$  und einer entsprechenden Spannkraft angefüllt <sup>1)</sup>.

1) Eine Thatsache, die ferner diese Erklärung im hohen Grade wahrscheinlich macht, ist die merkbare Volumsvergrößerung,

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über das Phänomen des Siedens will ich nun übergehen zu der specielleren Untersuchung dessen, was beachtet werden muß, damit der Siedpunkt eben so sicher als der Frostpunkt bestimmt werden könne. Da, nach dem zuvor Angeführten, Kugel und Röhre zugleich in denselben Dampf gehalten werden müssen, wenn beide eine gemeinsame, von der Natur des Gefäßes unabhängige, dem Luftdruck genau entsprechende Temperatur erhalten sollen, so entsteht zuvörderst die Frage, wie man denjenigen Theil des Siedapparats oder den Hals des Gefäßes, welcher die Röhre zunächst umgiebt, auf die Temperatur des Dampfes erhalten könne, d. h. wie sowohl die Abkühlung dieses Theils durch directe Berührung mit der weit kälteren Luft, als auch die des Dampfes durch das Einströmen der Luft in die Oeffnung, aus welcher der Dampf entweicht, zu verhindern sey.

Offenbar wird an der ganzen über dem Wasser befindlichen Oberfläche des Gefäßes Dampf condensirt, und dadurch muß in dem übrigen Dampf eine Erkältung bewirkt werden, die desto bedeutender wird, ein je kleineres Dampfvolument in jedem Augenblick, im Vergleich zum Volum des über der Wasseroberfläche befindlichen Theils des Gefäßes, gebildet wird. Hienach muß also offenbar das Feuer so stark seyn, daß der Dampf die Luft vollkommen aus dem Gefäße treibt, damit dieses nur allein vom Dampf gefüllt, seine Wandung möglichst stark erhitzt und dadurch die abkühlende Wirkung der Luft auf ein Minimum reducirt werde. Da indess die Wände immer eine etwas niederere Temperatur als der Dampf behalten, und folglich immer die zunächst anliegenden Dampfschichten condensiren, so habe ich es für nothwendig gehalten, in den Hals des Gefäßes einen Cy-

welche die Dampfblase beim Aufsteigen durch die Flüssigkeit erfährt; sie ist weit größer als die kleine, welche durch den dabei immer mehr abnehmenden Druck des Wassers entsteht.

linder, von etwas größerer Länge als der Hals ist, einzusetzen, auf solche Weise, daß der ausströmende Dampf zwischen dem Hals und dem Cylinder hindurchgeht. Dadurch werden die Wände des ersteren gegen die abkühlende Wirkung der Atmosphäre geschützt, und da der Cylinder überdies mit Wasserdampf gefüllt ist, so muß folglich das in dessen Axe befestigte Thermometer genau die Temperatur des Dampfes annehmen. Zur Austreibung der Luft, welche sich in dem inneren, durch einen Kork oben verschlossenen Cylinder befindet, ist in diesem Kork ein Loch gemacht; dieses läßt man anfangs offen, damit der Dampf eine Zeit lang ausströme, und darauf verschließt man es entweder, oder, wenn man es geöffnet läßt, verengt man den andern Ausgang des Dampfes, damit dieser immer aus dem ersten Loch frisch ausströme. Dieser Umstand ist wichtig, weil sich die Beobachtung sicherer und leichter bewerkstelligen läßt, als wenn die Luft vom Beginn des Siedens an zurückgehalten wird. Uebrigens ist die Erinnerung wohl überflüssig, daß das Sieden, ehe man mit der Beobachtung beginnt, eine Zeit lang unterhalten worden seyn müsse, und im Allgemeinen desto länger, je dicker das Glas der Thermometerröhre ist, damit dieses vollkommen die Temperatur des Dampfes angenommen habe.

Fig. 5 Taf. I zeigt die Einrichtung des von mir angewandten Apparats aus Eisenblech, ohne daß sie eine weitläufige Erklärung bedarf. Der äußere Cylinder *MN* ist oben mit einem Kork bedeckt, in welchem der innere Cylinder befestigt ist; und letzterer ist wiederum mit einem Kork verschlossen, durch welchen die Thermometerröhre geht. Damit die der abkühlenden Wirkung der Atmosphäre ausgesetzte Oberfläche des äußeren Cylinders nicht unnöthigerweise groß sey, und damit dieser auch bei mäßigem Feuer beständig mit Dampf gefüllt bleibe, muß er im Durchmesser nicht größer als ungefähr 1,25 schwed. Decimalzoll genommen werden; der

innere Cylinder bekommt dann einen Durchmesser von 0,66 Decimalzoll. Beide Cylinder sind aus mehren kurzen Blechröhren zusammengesetzt, damit sie, je nach der Länge des Thermometers, verlängert oder verkürzt werden können. Doch müssen diese Röhren bei jedem Versuch mit Zinn verlöthet werden, weil sonst das an den Innenwänden condensirte Wasser durch die Fugen dringt, und durch seine Verdunstung an der Außenfläche eine starke Abkühlung bewirkt, auf welche eine noch bedeutendere Condensation erfolgt u. s. w., so daß keine Beobachtung mit Sicherheit gemacht werden kann.

Fig. 6 Taf. I stellt den Glasapparat vor, welchen ich leicht verfertige, seit ich gefunden, daß die Temperatur des Dampfs unabhängig ist von der Beschaffenheit des Gefäßes. Dieser besitzt in jeder Hinsicht den Vorzug vor den ersteren, theils weil man den ganzen Siedprocess betrachten kann, theils weil er zu vielen anderen Versuchen anwendbar ist. Der innere Cylinder ist mittelst zwei durch ihn gehender Schrauben an der Messinghülse *cd* befestigt, und in letzterer ist der Kork eingesetzt, welcher die Thermometerröhre trägt. Ich führe dies nur deshalb an, weil es fast unmöglich ist, einen Kitt zu finden, der nicht endlich von den Wasserdämpfen aufgelöst würde. Die obere Fassung *AB*, woran *cd* festgelöthet ist, kann bei *rr* abgeschroben werden.

Es bleibt nun noch mit einigen Worten zu sagen, wie die Lage des Siedpunkts auf der Röhre mit voller Sicherheit bezeichnet werden könne. Hiezu bediente ich mich der früheren, schon bei Bestimmung des Frostpunkts beschriebenen, mit einem Mikroskop versehenen Skale, und verfuhr sonst auf analoge Weise. Zuerst wird nämlich die Lage des Siedpunkts nur ungefähr bestimmt und durch einen feinen Diamantstrich bezeichnet, dann das Thermometer in den Siedapparat gesetzt und die Skale festgeschraubt. Die Anzahl der kleinen Abtheilungen auf dieser, zwischen dem Siedpunkt und dem Diamantstrich

zeigt dann genau, wie weit der Siedpunkt, bei dem beobachteten Barometerstand, unter oder über dem Diamantstrich liegt.

(Schluss im nächsten Heft.)

---

V. *Einfache Construction eines Differentialbarometers; von Hermann Kopp in Heidelberg.*

---

Eine der wichtigsten Anwendungen des Barometers ist die zum Höhenmessen. Jedoch sind die Barometer von gewöhnlicher Länge, ungeachtet der sinnreichen Angaben von Fortin, Loos, Horner und Anderen, bei dem Transport auf steile und felsige Gebirge mehr oder weniger leicht dem Zerschellen unterworfen, weil die Glasröhre, wegen ihrer Länge und dem großen Gewicht des Quecksilbers, bei einigermaßen starken Stößen, die sich nie vermeiden lassen, zerschellt wird. Man suchte deshalb auf andere Art und mit weniger zerbrechlichen Instrumenten Höhen zu messen; Wollaston construirte sein barometrisches Thermometer auf das Princip des niedrigeren Siedepunkts des Wassers bei niedrigerem Barometerstand; Adie sein Sympiezometer, wonach ein oben offenes Luftthermometer bei verschiedenem Luftdruck und gleicher Temperatur verschiedene Grade zeigt, und noch andere Apparate wurden angegeben, die aber alle theils den Nachtheil der Unsicherheit bei der Ausübung, theils die Unbequemlichkeit mühsamer Correctionen und Rechnungen hatten, und deshalb einige gar nicht in Gebrauch kamen. Endlich gab August sein Differentialbarometer in diesen Annalen (Bd. III S. 329) an, das nachher noch durch Horner und Parrot verbessert wurde. Es gründet sich bekanntlich darauf, daß eine gleiche Quantität

Luft stets gleich stark hinsichtlich des Volumens zusammengedrückt, bei verschiedenen Dichtigkeiten verschieden hohe Quecksilbersäulen zu tragen im Stande ist. So sicher und einfach das Princip ist, so werden doch Alle, die mit dem oben erwähnten Instrument operirt haben, zugestehen, daß, bei unverändertem Barometerstand, bei wiederholten Beobachtungen sich bedeutende Differenzen ergeben. Der Grund hievon liegt vorzüglich darin, daß man das Auge in eine verlängerte Ebene, und eine Quecksilbersäule, die eine gewisse Quantität Luft zusammendrückt, bis in diese Ebene bringen muß, wobei sich Fehler ergeben müssen, da man bei dem Visiren Parallaxen nicht wohl vermeiden kann, und dadurch verschiedene Höhen der eingeprefsten Quecksilbersäule, somit verschiedene starke Compressionen und bedeutende Differenzen herbeigeführt werden. Endlich entstehen Fehler auch noch leicht dadurch, daß man die Beobachtungen nicht schnell genug einander folgen lassen kann, da man jedesmal, mittelst einer Schraube, den Embolus durch einen verhältnißmäßig großen Raum hindurch bewegen muß, obgleich die Temperaturveränderungen, die das Instrument durch das Annähern des Gesichts erleidet, und wobei es als Luftthermometer wirkt und so Fehler verursacht, schnelle Beobachtungen nöthig machen. Ich suchte deshalb ein Differentialbarometer auf solches Princip zu construiren, daß die eben angeführten Mängel nicht habe und zugleich einfacher sey, und erhielt als Resultat folgendes Instrument:

Auf einem Täfelchen *ABCD* (Taf. I Fig. 8), 12 Zoll hoch und 1,5 Zoll breit, ist eine Glasröhre *aa*, *bb*, *cc*, *dd* durch *oo* und *pp* unbeweglich befestigt. Diese hat 3 Linien im Durchmesser, ist bei *bb*, 4 Zoll von *aa*, umgebogen, und bei *cc*, 2 Zoll von *bb*, zu einer Kugel erweitert, in deren Hals ein Kork eingekittet ist. In diesem steckt eine Glasröhre, *ef*, vorerst, aber luftdicht, noch auf und nieder bewegbar; sie ist aus dünnem Glas,

10 bis 11 Zoll lang, nach *e* hin etwas ausgezogen, und oben und unten offen. Ihr Durchmesser ist 1 Linie. Um diese Röhre ist ein Stahl- und Platindraht gewickelt und mit etwas Siegelack befestigt, der frei bis *g* herabsteht, so daß der Raum von *g* bis *e* ungefähr ein Viertel des ganzen Raums von *d* bis *e* ist. Dieser Draht ist nach unten zugespitzt und geschwärzt. In der Röhre *aa* bis *bb* ist ein Kolben *m* an einem Kolbenstängelchen, für geringen Druck quecksilberdicht, beweglich.

Dieses wäre der Apparat bis auf die Skale; sie wird auf folgende Art bestimmt: Ehe man den Kork, worin die Röhre *ef* steckt, in den Hals der Kugel einkittet, mißt man von einer durch die Spitze des Drahts *g* auf dieser Röhre senkrechten Linie genau 3 Zoll auf derselben ab, und bezeichnet diesen Punkt. Er heiße *s*. Dann kittet man den Kork ein und füllt die Röhre *abc* mit so viel Quecksilber, daß es sie (wie in der Figur) von dem Kolben bis etwa 2 Linien unter *e* ausfüllt, steckt den Kolben hinein, und bringt durch Umkehren die Luft zwischen ihm und dem Quecksilber weg. Nun drückt man dieses vermittelst des Kolbens in den Raum *cd* und verdichtet so die darin enthaltene Luft, so wird das Quecksilber in die Steigröhre *ef* hinaufsteigen. Man drückt so lange, bis es in dieser 9 bis 10 (also von *s* an 6 bis 7) Zoll hoch steht, alsdann stellt man sie, da sie in dem Kork *d* luftdicht beweglich ist, um so viel höher oder niedriger, daß die Spitze des an ihr befestigten Drahtes *g* genau das Quecksilber berührt, zieht dann den Kolben wieder in die Höhe, so daß das Quecksilber unter *e* kommt, und wiederholt das eben angezeigte Verfahren, bis die Spitze des Drahts *g* so steht, daß, wenn man das Quecksilber bis zur genauen Berührung mit ihr treibt, es in der Steigröhre von *s* an 6 bis 7 Zoll hoch steht. Jetzt macht man diese letztere in dem Kork, ohne sie zu verrücken, mit etwas aufgelöstem Schellack vollends luftdicht und unbeweglich, und bezeichnet *s* nun auf der Skale



Skale. Nun presst man das Quecksilber wieder bis zur genauen Berührung mit dem Drahte  $g$ , und bezeichnet den Punkt, bis zu dem es in der Steigröhre steigt, z. B. mit  $t$ , so hat man die Höhe der ganzen Quecksilbersäule, wenn man zu dem Abstand von  $s$  und  $t$  3 Zoll hinzudrückt, und vergleicht diese mit dem jedesmaligen Barometerstand. Aus dem Mittel mehrerer Beobachtungen fand man z. B. für einen Barometerstand von 338 Linien eine Quecksilbersäule von 111,5 Linien, also  $t$  75,5 Linien von  $s$ , so gehört diesem  $t$  auf der Skale 338 Linien an. Da sich nun die Barometerveränderungen und folglich die Quecksilbersäulen an dem Normalbarometer wie die am Differentialbarometer erhalten, so können wir setzen:  $338 : 111,5 = x : 36$ , und finden für  $x$  109,13 Linien. Bei  $s$  ist also auf der Skale 109,13 oder geradezu 109 Linien zu setzen, und der Raum von  $s$  bis  $t$  in 229 Theile, die Linien geben, zu theilen. Der Fehler, der durch die Weglassung von 0,13 Linien bei  $s$  entsteht, ist um so unbedeutlicher, je höher der Barometerstand ist (bei einem Stand von 337 Linien wäre er 0,0007502 Linien), und dieser wird selten unter 190 Linien herabgehen, da diesem Stand eine Höhe von ungefähr 14000 Fufs entspricht, hiebei ist das Maximum des durch die Weglassung möglichen Fehlers 0,0038 Linien, was 10,65 Fufs ausmacht. Eben hieraus erhellt, dass auch ein kleiner Fehler bei dem Auftragen der 3 Zolle keinen merklichen Einfluss auf die Richtigkeit des ganzen Instruments hat.

Was die Handhabung des Instruments betrifft, so ist sie durch Vorstehendes schon gegeben. Das Quecksilber vermittelt der Kolbenstange, ohne dass noch Zahn und Getrieb oder eine Schraube nöthig wäre, in genaue Berührung mit dem Draht zu bringen, ist, besonders nach kurzer Uebung, leicht und genau auszuführen, da der Draht in dem Quecksilber ein Bild erzeugt, und bei dem

geringsten Abstand noch ein Lichtstrahl durchfällt, bis Draht und Bild als eine Linie erscheinen. Wegen der convexen Oberfläche des Quecksilbers können Parallaxenfehler nicht leicht entstehen. Auch wird die Fehlergränze hierbei bedeutend dadurch vermindert, daß das Quecksilber in der Röhre nur wenig Luft im Verhältnisse zu der in der weiteren Kugel eingeschlossenen, aus seiner Stelle treibt. So wird man, vorausgesetzt, daß das Instrument stets senkrecht hängt, bei wiederholten Operationen keinen oder nur einen sehr unbedeutenden Unterschied erhalten: besonders differiren die Beobachtungen von der zweiten und dritten an fast gar nicht: die erste aber kann z. B. durch Temperaturveränderung unsicher seyn. Eben so können sich die Beobachtungen sehr schnell folgen, indem man nur jedesmal den Kolben so hoch zieht, daß das Quecksilber unter dem Ende der Steigröhre steht.

Bei dem Transport wird der Kolben so gestellt, daß das untere Ende der Steigröhre von Quecksilber frei ist; dann schließt man ihr oberes mit einem gut und fest passenden Stöpselchen, und nun kann das Instrument, in ein Kästchen als Deckel so auf Stützen gelegt und befestigt, daß die Glasröhren nirgends anliegen, die heftigsten Stöße und alles Schütteln ohne Nachtheil ertragen. Zum Gebrauch wird der Stöpsel aus der Steigröhre weggenommen, und durch Umkehren die Luft zwischen Kolben und Quecksilber weggeschafft. Ist die Steigröhre bei *e* fein genug ausgezogen, so wird schon dieß das Eintreten des Quecksilbers hindern und den Stöpsel entbehrlich machen. Dann ist es gut, das Ende *f* mit etwas Taffent zu verschließen, der die Luft zwar durchläßt, aber Staub etc. abhält.

Daß man das Instrument auch noch in anderen Dimensionen als den obigen verfertigen kann, ist klar. Doch scheinen mir die angegebenen Verhältnisse deshalb die passendsten, weil die Theilung noch nicht zu fein und

das Instrument doch von nicht großem Umfang ist. Macht man das Instrument viel kleiner oder viel größer, so wird der eine oder der andere Uebelstand eintreten.

---

VL *Ueber Becquerel's einfache Sauerstoff-Kette; vom Prof. Dr. M. H. Jacobi in Dorpat.*

---

**I**n ersten Stück des 39sten Bandes dieser Annalen befindet sich ein Aufsatz des Hrn. Dr. Friedr. Mohr zu Coblenz, worin derselbe das Factum der einfachen Kette gänzlich läugnet, die Becquerel in der Sitzung vom 9. Dec. 1835 der Pariser Academie präsentirt hat. Schon im Sommer des vorigen Jahres, bald nachdem ich das 135ste Stück des *L'Institut* erhalten hatte, habe ich einige Versuche mit einer vortrefflich wirkenden Becquerel'schen Kette angestellt, welche der Professor Göbel mit vollkommen reinen Substanzen zu construiren die Güte hatte. Einige interessante Ergebnisse dieser Versuche finden sich im neuen Repertorium der Physik, S. 195, und in einem der Petersburger Academie übergebenen Memoire, das auch noch andere Gegenstände enthält. Indessen war damals die Hauptsache, worauf es ankommt, nicht untersucht worden, ob nämlich das entwickelte Gas auch reines Sauerstoffgas sey. Die Geruch- und Farblosigkeit des Gases, so wie das glänzende Verbrennen eines Holzspahns ohne Detonation (es lag am nächsten ein Wasserstoffgemenge zu vermuthen) gaben keinen Grund ab, die Natur des Gases zu bezweifeln. Der erwähnte Aufsatz des Dr. Mohr, obgleich derselbe, trotz der Ausfälle gegen Becquerel und das eilfertige Publicum, wenig wissenschaftlichen Werth hat, veranlasste mich jedoch den Prof. Göbel zu bitten, den Versuch

im chemischen Laboratorio mit größter Genauigkeit zu wiederholen, und namentlich das entwickelte Gas einer eudiometrischen Prüfung zu unterwerfen. Das angewendete Verfahren erlaube ich mir etwas detaillirt vorzulegen, weil einige Umstände vorhanden sind, welche es gut ist zu kennen, damit der Versuch vollkommen gelinge: *A* (Taf. I Fig. 9) ist ein Standgläschen, oben mit einem Papierdeckel verschlossen, *B* eine oben und unten offene, 5" Par. weite Glasröhre, die unten mit einem Thonpfropf *c* verschlossen ist. Es wurde dazu Bolus albus des Handels genommen, der mit Salzsäure nicht aufbrauste, und den man mit concentrirter Kochsalzlösung, worin man etwas Kali zerlassen hatte, anfeuchtete. Auf diesen Thonpfropf kommt zum Gelingen des Versuchs viel an, er darf nicht zu fest seyn, weil sonst die Flüssigkeiten in *A* und *B* nicht communiciren können, und auch nicht zu lose, damit der Druck des Gases die Flüssigkeit in *B* nicht durch den Thon hindurchdrängen könne. Oben ist die Röhre mit einem Korkpfropfen *d* luftdicht verschlossen; durch ihn geht das Gasentbindungsröhr *e*, und ein mit Gold an der Platinplatte *f* angelötheter Platindraht. *g* ist die andere Platinplatte, die in das Standgefäß taucht; *h*, *i* sind Quecksilbernäpfschen, welche mit den Enden eines empfindlichen Nobili'schen Galvanometers in Verbindung stehen, *k* ist eine eingetheilte Eudiometerröhre, in deren Kugel bei *l* etwas Phosphor eingeschmolzen ist. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen, weil Quecksilber gegen den Thonpfropf einen zu großen Druck ausübte, auch kein Grund vorhanden war, Quecksilber vorzuziehen. Die Platinplatten waren 2"  $\frac{1}{2}$  Par. lang, und  $\frac{1}{2}$ " Par. breit, und sehr sorgfältig durch wiederholtes Ausglühen und Ablöschen in Salpetersäure gereinigt. Die Röhre *B* wurde bis am Rande mit frisch bereiteter und höchst concentrirter Kalilauge gefüllt, dann wurde der Kork *d* hineingedrückt, so daß die Gasentbindungsröhre *e*, ganz mit der Flüssigkeit an-

gefüllt wurde. In das Standglas *a* wurde sehr reine, von salpetriger Säure freie concentrirte Salpetersäure von 1,315 spec. Gewicht bei 14° R. gegossen, und die Kette geschlossen. Die Gasentwicklung war lebhaft; nachdem die Flüssigkeit ganz aus der Röhre hinausgetrieben war, entwickelten sich Gasblasen, die man entweichen liefs, bis nach ungefähr einer Stunde das Gas aufgefangen wurde. Folgendes ist eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate:

1) Die Ablenkung der Nadel betrug gleich anfangs 36°, und erhielt sich constant, ohne das mindeste Schwanken, bis etwa nach 24 Stunden der Versuch unterbrochen wurde. Als man früher einen Pfropf von Asbest angewandt hatte, war die Ablenkung zwar beträchtlicher, aber auch viel unruhiger. Ein gleiches hatte stattgefunden, als man das Gas durch Quecksilber absperren wollte; der Druck des entwickelten Gases hat nämlich die Verbindung des Alkali mit der Säure beschleunigt, indem jenes zurückgetrieben wurde. Da der Hr. Prof. Moser sich gewöhnlich sehr empfindlicher Galvanometer bedient, so wunderte es mich, dafs er zwar eine entschiedene, aber nur schwache Ablenkung erhalten hat. (Repert. S. 195.)

2) An der Platinplatte, die in der Säure schwebte, war keine Spur von Gasentwicklung sichtbar, eben so wenig im Innern oder an der äufseren Fläche des Thonpfropfs. Jedoch exhalirte die Säure im Laufe des Versuchs salpetrige Säure, wie es auch Becquerel angiebt.

3) Die Concentration des Alkali ist wichtig, verdünnte Kalilösung giebt eine schwächere Gasentwicklung und eine geringere Ablenkung. Eben so verhält es sich mit der Säure.

4) Die Becquerel'sche Kette zersetzt das Jodkalium.

5) Kupferlösung zwischen Platindrähten wurde nicht zersetzt, wenigstens war nach einer  $\frac{1}{4}$  stündigen Wirkung

keine Spur von Röthung der Drähte sichtbar. Vielleicht war die Dauer des Versuchs zu kurz.

6) Nach der Richtung der Ablenkung der Nadel sowohl, als auch nach der Jodentwicklung, verhält sich die Platte im Alkali wie Zink und die in der Säure wie Kupfer.

7) 800 Fufs Kupferdraht,  $\frac{3}{4}$ " dick, in die Kette gebracht, veränderten die Ablenkung nicht wahrnehmbar, der Leitungswiderstand dieser Drahtlänge mufs daher gegen die Leitungswiderstände der übrigen Theile verschwindend klein seyn.

8) Ungeachtet die Kette durch diese lange Drahtspirale mit einem Eisenkern geschlossen war, zeigte sich weder ein Schliefsungs- noch ein Trennungsfunke. Auch bei Anwendung eines kurzen Drahts, fand kein Funke statt.

9) Wurde die Zunge mit Platindrähten armirt und in den Kreis als Nebenschliefsung gebracht, so empfand man, unter Mitwirkung der Spirale, beim Oeffnen einen äufserst schwachen, aber unzweideutigen Schlag, beim Schliefsen aber nicht. War die Kette nur durch den Multiplicatordraht geschlossen, so war keine Empfindung zu spüren, selbst wenn man die Drähte an wunden Stellen der Lippe applicirte. Die erwähnte Notiz im Repertorium, wo von Abwesenheit aller Commotionen die Rede ist, wäre hiernach zu berichtigen; eine Täuschung fand hierbei nicht statt, da mehrere zufällig hinzugekommene Personen diese Versuche mit gleichem Erfolg wiederholten.

10) Die Gasentwicklung war so lebhaft, dafs sie in fünf Stunden 0,6 Kubikz. betrug. Das Gas war vollkommen geruch-, geschmack- und farblos, und wurde durch *kaum bis zum Schmelzen erhitzten* Phosphor unter der, dem Sauerstoffgase eigenthümlichen glänzenden Feuererscheinung, *ohne den mindesten Volumenrückstand* absorbirt. Dieser Versuch wurde öfters wiederholt, und

jedesmal erwies sich das entwickelte Gas als *chemisch reines Sauerstoffgas*.

Eine andere specielle Widerlegung des Mohr'schen Aufsatzes möge man uns erlassen.

Durch diese Versuche steht das Phänomen der Becquerel'schen Kette zwar unzweifelhaft fest, aber ihre eigentliche Natur hat dadurch noch keinen Aufschluss erhalten. Im Grunde läßt sich gegen einen, bei Verbindung von Säure und Alkali entstehenden elektrischen Strom nichts einwenden, als die Faraday'schen Gegenbehauptungen, die allerdings von sehr großem Gewichte sind. Indessen werde ich vielleicht bei einer anderen Gelegenheit zeigen, daß seine Gegenversuche und die Folgerungen, die er daraus zieht, nicht ganz einwurfsfrei sind. Ein einfacher Versuch ist folgender: Prof. Göbel legte einen spiralförmig gewundenen Platindraht, dessen Ende mit dem Galvanometer in Verbindung stand, in ein Glas mit Kalilösung, ein zweiter Platindraht, tauchte ebenfalls, aber nur wenig, in dieselbe Lösung, und führte zum Galvanometer. Sobald Salpetersäure in das Glas getropft wurde, wich die Nadel um  $90^\circ$  aus, kehrte aber sogleich wieder zurück. Die Kalilösung war etwas kohlenstoffhaltig, und es entstand ein schwaches Aufbrausen, aber die Zersetzung des kohlenstoffhaltigen Kalis wird gewiß Niemand für eine elektrolytische halten! Diese Versuche werden fortgesetzt werden. Vielleicht dienen folgende Betrachtungen dazu, die Becquerel'sche Kette den gewöhnlichen Hydroketten näher zu rücken. Wenn nämlich ein elektrischer Strom durch die Verbindung von Säure und Alkali entsteht, so ist dieselbe doch von so geringer Quantität und Intensität, daß Faraday wohl entschuldigt werden kann, wenn der, gewiß noch ungleich schwächere Strom, der sich in der gewöhnlichen Zinkkupferkette durch Verbindung des Zinkoxyds mit der Säure entwickelt, seiner Wahrnehmung entging. Man

muß sich durch die reichliche Gasentwicklung der Becquerel'schen Kette nicht täuschen lassen, und den Maafsbestimmungen folgen, die Faraday uns an die Hand gegeben hat. Der Totaleffect unserer Kette war 0,6 Kubikzoll Sauerstoff in fünf Stunden, was einer Oxydation von 1,3 Gran Zink in derselben Zeit entspricht. Nach meinen Versuchen (*Mémoires sur l'application etc.* p. 40) entwickelte sich an der negativen Platte eines Zinksilberpaares von  $1\frac{1}{2}$  Quadratzoll Zinkfläche, das mit Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew. geladen war, 1 Kubikzoll Hydrogen in 50 Secunden. Die Quantität Elektrizität, die in dieser Kette circularte, war also 300 Mal so groß, als in unserer Becquerel'schen Kette. Noch ein anderes Moment der Vergleichung giebt der Versuch mit dem Kupferwulst ab. Wir wollen annehmen, daß durch ihn die Ablenkung um  $\frac{1}{2}^\circ$  vermindert, also auf  $35^\circ\frac{1}{2}$  herabgebracht worden sey. Ferner mögen sich, weil es hier nicht darauf ankommt, die Kräfte verhalten wie die Tangente der Ablenkungswinkel, also wie 73 : 71. Nimmt man nun die Coëfficienten, die ich für den Leitungswiderstand, p. 24, gefunden habe, zu Hülfe, so findet man durch leichte Rechnung, daß eine Kette von  $\frac{1}{16}$  Quadratzoll oder von etwa 1 Quadratlinie Zinkfläche, die in einem  $\frac{3}{4}$  Zoll weiten Kupfertroge stand, der mit 10 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 100 Th. gefüllt ist, daß, meine ich, eine solche Mikrokette, wenn sie durch einen Multiplicator von 35 Fufs Länge geschlossen ist, in eben dem Verhältnisse wie die Becquerel'sche Kette, nämlich wie 73 : 71 geschwächt wird, wenn man noch eine Drahtlänge von 800 Fufs interpolirt. Der Akademiker Lenz giebt im 22sten Stück des *Bulletin scientifique* einige interessante Andeutungen über die Becquerel'sche Kette, deren Wirkung er einem modificirenden Einflusse der Säure und des Alkali auf die Platinplatten zuschreibt <sup>1</sup>).

1) Der Versuch den der Hr. Prof. Moser (S. 195 des Reperto-



Zum Schlusse erlaube ich mir noch die Bemerkung, wie es gar nicht unmöglich scheint, daß das Phänomen der Becquerel'schen Kette Aufschluss geben könne über die nicht minder räthselhafte positivere Natur des amalgmirten Zinks. In der That findet sich hier alles in einer sehr günstigen Disposition den Strom aufzusammeln; denn unmittelbar an der leitenden collectirenden Quecksilberfläche geht die Oxydation und die Verbindung des Oxyds mit der Säure vor sich, was beides einen correspondirenden Strom erzeugt.

VII. *Ueber die Eigenschaft der negativen Electricität, schneller als die positive in die Luft zu entweichen; vom Prof. Belli.*

Nach Erinnerung an die Versuche von Erman über die unipolaren Leiter und an die von Marianini über die ungleiche Leichtigkeit, mit der ein elektrischer Strom durch einen Metallbogen geht, wenn dessen Enden nicht gleiche Oberflächen besitzen, bemerkt der Verfasser, daß man in dieser Beziehung bisher immer nur die an Spannung so schwache Electricität der voltaschen Säule un-

riums) zur Erweiterung der Becquerel'schen Theorie angestellt hat, gehört nicht dahin. Die dort angegebene Combina-

tion kann durch das Schema  $\underbrace{z \cdot f \cdot p}_a, \underbrace{p \cdot f \cdot k}_b$  dargestellt

werden, und ist im Allgemeinen nicht wirksam, weil Platin negativ gegen Kupfer ist. Bei dem Versuche ist vielleicht durch große Ungleicheit der Dimensionen, oder durch schwache Oxydation des Kupfers der Spannungsunterschied zwischen  $p$  und  $k$  umgekehrt worden. Wenn  $f$  in  $a$  Salpetersäure und  $f$  in  $b$  Schwefelsäure ist, so kann der Versuch eher gelingen, ist aber immer nur als ein Fall von Zersetzungen durch einfache Ketten nach Faraday's Angabe zu betrachten.

tersucht habe, keineswegs aber die Maschinen-Elektricität von starker Spannung. Er richtete daher seine Untersuchung auf die letztere.

Nachdem er ein Quadranten-Elektrometer auf einen horizontalen isolirten Conductor befestigt und darauf positiv elektrisirt hatte, fand er, im Mittel aus drei Versuchen, das das Elektrometer, um von  $20^\circ$  auf  $10^\circ$  herabzusinken,  $10' 2''$  Zeit erforderere. Mit negativer Elektricität waren dagegen, um dieselben  $10$  Grade zu durchsinken, nur  $4' 30''$  erforderlich. (Bei einer anderen Reihe gab das Mittel aus  $5$  Versuchen bei positiver Leitung:  $10' 33''$ , bei negativer nur  $4' 58''$ .) Alle Umstände waren in beiden Fällen ganz gleich. Hr. B. schließt nun hieraus: *dafs in gewöhnlicher Luft und bei Spannungen, wie man sie gemeiniglich dem Quadranten-Elektrometer ertheilt, und die Funken von 1 bis 2 Linien erzeugen, die negative Elektricität schneller entweiche als die positive.*

Ohne sonst etwas an dem Apparat zu ändern, befestigte Hr. B. an das Ende des isolirten Conductors eine Metallspitze, elektrisirte ihn darauf (*en plus*), und beobachtete dann, wie weit das Quadranten-Elektrometer zusammengesunken war, wenn die Elektricität aufhörte mit Geräusch und mit einem im Dunkeln sichtbaren Schein zu entweichen. So fand sich, das die rasche Entweichung aufhörte mit:

bei	sehr scharfer Spitze.	wenig scharfer Spitze.	stumpfer Spitze.
Positiver Elektricität	$6^\circ$	$7^\circ \frac{1}{2}$	$10^\circ$
Negativer -	$4 \frac{1}{2}$	$5 \frac{1}{2}$	$7 \frac{1}{2}$ .

Wurde dagegen der Conductor ohne Spitze gelassen und ihm gegenüber eine nicht isolirte Spitze aufgestellt, so ging die Entweichung der positiven Elektricität bis  $6^\circ$ , der negativen nur bis  $8^\circ$ . (*Biblioth. univers. N. S. T. V p. 152.*)

VIII. *Ueber das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen Quecksilberauflösungen; von Heinrich Rose.*

Die gasförmigen Verbindungen des Phosphors und des Schwefels haben sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, als auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens gegen andere Substanzen, wenig Analogie mit einander. Die größte Aehnlichkeit beider Gase findet in ihrem Verhalten gegen einige Metallauflösungen statt, in welchen das eine Gas Schwefelmetalle, das andere Phosphornetze erzeugt. Es ist indessen fast nur die Kupferoxydauflösung, in welcher durch Phosphorwasserstoffgas Phosphorkupfer entsteht <sup>1</sup>). Andere Metallauflösungen, wie die des Goldes und des Silbers, geben, mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, nur metallisches Gold und Silber <sup>2</sup>), und die Auflösungen der meisten andern Metalle werden gar nicht durch dieses Gas gefällt. Eine merkwürdige und ganz besondere Aehnlichkeit zwischen Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas findet indessen in dem Verhalten beider gegen Quecksilberauflösungen statt, eine Aehnlichkeit, auf welche ich schon vor längerer Zeit aufmerksam zu machen suchte <sup>3</sup>).

Die Quecksilberoxydsalze, so wie die entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom, Jod und Fluor zeichnen sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelwasserstoffgas vor allen andern Metallsalzen ganz besonders aus, indem das durch Schwefelwasserstoffgas in den Auflösungen ersterer hervorgebrachte

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 320.

2) Ebendasselbst, Bd. XIV S. 183.

3) Ebendasselbst, Bd. XIV S. 189, und Bd. XXIV S. 320.

Schwefelquecksilber sich, wenn ein Ueberschuss des Quecksilbersalzes vorhanden ist, mit diesem zu merkwürdigen unlöslichen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen verbinden kann, in welchen oft das Quecksilbersalz Eigenschaften besitzt, die es im isolirten Zustand nicht zeigt; das salpetersaure Quecksilberoxyd wird z. B. in seiner Verbindung mit Schwefelquecksilber durch concentrirte Schwefelsäure auch bei Erhitzung nicht zersetzt <sup>1)</sup>).

Die Salze keines anderen Metalles zeigen diese Eigenschaft, sich mit der Schwefelverbindung ihres eigenen Metalles zu verbinden, wenigstens nicht in dem Grade wie die des Quecksilbers. Man bemerkt zwar etwas, aber nur entfernt Analoges bei den Salzen des Bleies, des Antimons und anderer Metalle, aber, wenn diese Salze wirklich Verbindungen mit ihren Schwefelmetallen bilden, so sind diese von so geringer Verwandtschaft, das Wasser sie schon mit Leichtigkeit zersetzen kann.

Das Phosphorwasserstoffgas zeigt sich nun dem Schwefelwasserstoffgas, hinsichtlich seines Verhaltens gegen Quecksilberauflösungen, in sofern analog, als die Niederschläge, welche in diesen durch jenes Gas hervorgebracht werden, aus Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze bestehen. Aber es zeigt sich wieder darin vom Schwefelwasserstoffgase verschieden, das ein Uebermaafs des angewandten Phosphorwasserstoffgases die gebildete Verbindung nicht in reines Phosphorquecksilber umzuwandeln vermag, während bekanntlich ein Uebermaafs des Schwefelwasserstoffgases alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in reines Schwefelquecksilber umändert.

Die meisten Versuche habe ich mit dem Niederschlage angestellt, der durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberchloridaufösungen hervorgebracht wird; aber auch die Fällungen, welche in sauren Auflösungen von

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII S. 64.

schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyde, so wie in Quecksilberoxydauflösungen entstehen, habe ich untersucht. Im Allgemeinen haben diese Fällungen, die in Quecksilberchloridauflösung ausgenommen, beim ersten Anschein Aehnlichkeit mit denen, welche durch Ammoniak in den Quecksilberauflösungen entstehen. Diese Aehnlichkeit, welche die erste Ursache war, daß ich diese Fällungen einer genaueren Untersuchung unterwarf, ist indessen mehr scheinbar, indem sie sich nämlich fast nur auf die Farbe bezieht. Die Niederschläge durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberoxydauflösungen haben im feuchten Zustande eine weiße, und die in Quecksilberoxydauflösungen eine schwarze Farbe, gerade so, wie dies bei den Niederschlägen der Fall ist, welche Ammoniak in beiden Fällen bildet. Es besteht indessen noch eine andere, nicht zu verkennende Analogie zwischen den durch Ammoniak und durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberauflösungen hervorgebrachten Fällungen auf welche ich weiter unten noch besonders aufmerksam machen werde.

Ich habe früher zu zeigen gesucht, daß es nur eine Art von Phosphorwasserstoffgas giebt, und daß dieses Gas, auf verschiedene Weise bereitet, immer dieselbe Zusammensetzung habe. Das selbstentzündliche Gas ist nur aus dem Grunde mit freiem Wasserstoffgas gemengt, weil bei seiner Bereitung freies Kali auf eine Lösung von unterphosphorichtsaurem Kali wirkt, wodurch phosphorsaures Kali gebildet und Wasserstoffgas entwickelt wird. Wie gegen die meisten Substanzen, so wirken auch gegen Quecksilberauflösungen die verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases ganz gleich. Ich habe oft das Gas, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure gewonnen wird, angewandt, aber weit häufiger das durch Kochen von Kalilösung und Phosphor erhaltene Gas. Dieses wurde, wie bei allen früheren Versuchen, erst durch eine Vorlage, darauf durch

eine wenigstens vier Fufs lange, mit Chlorcalcium angefüllte Röhre, und dann erst durch die Quecksilberauflösung geleitet. Die Vorsichtsmafsregeln, welche man beobachten muß, um diese Operation ganz gefahrlos zu bewerkstelligen, habe ich früher beschrieben. (Poggen-dorff's Annalen, Bd. XXXII S. 470.)

### Phosphorwasserstoffgas und Quecksilberchloridauflösung.

Man erhält einen Niederschlag von gelber Farbe, wenn man irgend eine Modification des Phosphorwasserstoffgases durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid leitet. Ist das Gas rein und frei von Wasserstoffgas, und letztere Auflösung im Uebermaafs vorhanden, so wird das Gas vollständig absorhirt. Durch die ersten Blasen des Gases entsteht oft in der Quecksilberchloridauflösung eine schwärzliche Fällung, besonders in verdünnten Lösungen, die nach kurzer Zeit aber ganz verschwindet. Die gelbe Farbe des Niederschlages hat viel Aehnlichkeit mit der des Quecksilberoxydhydrats, welches aus einer Quecksilberchloridauflösung durch einen Ueberschufs von reinem Kali gefällt wird.

Vermeidet man so viel wie möglich den Zutritt der

- 1) *Leverrier (Annales de chimie et de physiq. T. LX. p. 174)* hat die Vermuthung aufgestellt, dafs der Unterschied zwischen dem Phosphorwasserstoffgase, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure gebildet wird, und dem selbstentzündlichen, durch Kochen von Phosphor in Kaliauflösung entstandenen, darin bestehe, dafs letzteres eine kleine Menge einer eigenen Gasart  $P+2H$  enthalte, welche sich durch's Licht in Wasserstoff und festen Phosphorwasserstoff  $P+H$  zersetze, und durch welche die Selbstentzündlichkeit des Gases bedingt werde. Ich kann dieser Hypothese nicht beitreten; mehrere Versuche, welche ich hierüber angestellt habe, und welche ich in einem der folgenden Hefte dieser Annalen mittheilen werde, stehen im Widerspruche mit derselben.

Luft, und fällt aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Quecksilbers, so enthält die von dem gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Spuren von Phosphor- oder phosphorichter Säure, welche allerdings darin enthalten sind, wenn man in einem offenen Becherglase das Gas durch die Quecksilberchloridauflösung leitet. Ich habe immer die Vorsicht gebraucht, dies Gas durch die Flüssigkeit in eine Flasche mit enger Mündung, welche fast ganz gefüllt war, sehr langsam zu leiten, und besonders darauf zu sehen, daß keine Blase des nicht absorbirten Gases sich bei Berührung mit der Luft entzündete. Die Operation wurde immer unterbrochen, wenn ein großer Theil des Quecksilberchlorids in der Flüssigkeit noch nicht zersetzt war.

Die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält freie Chlorwasserstoffsäure. In dieser ist jedoch der gelbe Körper nicht auflöslich, denn man kann das Quecksilber vollständig aus der Chloridauflösung fällen. Der Körper ist immer von derselben Beschaffenheit, er mag sich im Anfange der Operation gebildet haben, oder später, und auch wenn Phosphorwasserstoffgas nach gänzlicher Fällung des Quecksilbers durch die Flüssigkeit geleitet wird.

Der Niederschlag muß schnell filtrirt und mit kaltem Wasser eiligst so lange abgewaschen werden, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Silberoxydauflösung kein Chlor mehr entdeckt werden kann. Man muß ihn darauf zwischen Löschpapier legen, etwas damit pressen und ihn sodann über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollständig trocknen. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln zersetzt er sich außerordentlich leicht. Stößt man ihn mit kochendem, oder bloß mit Wasser von nur einer Temperatur von 60° bis 70° C. aus, so wird er grau durch sich reducirendes Quecksilber; er fängt an dann dieselbe Veränderung zu erleiden, wie durch Temperaturerhöhung. Wenn man nicht abgekühl-

tes und nicht über Chlorcalcium geleitetes Phosphorwasserstoffgas, und besonders solches, das mit heißen Wasserdämpfen gemengt ist, durch eine Quecksilberchloridauflösung leitet, so erhält man keinen rein gelben Niederschlag, sondern einen schmutzig grauen, der viel reducirtes metallisches Quecksilber enthält. Auch durch's Liegen an feuchter Luft zerlegt sich die Verbindung, so wie auch unter Wasser; sie muß daher, sorgfältig getrocknet, gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt werden. Je gelber die Farbe des Körpers ist, um so reiner ist er; eine blasse Farbe zeigt, daß er schon eine theilweise Zersetzung erlitten hat.

Man erhält denselben gelben Körper, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid in starken Alkohol geleitet wird.

Vor dem Löthrohr plötzlich erhitzt, zeigt diese Verbindung im ersten Augenblicke eine grüne Phosphorflamme, wie viele andere phosphorhaltige Körper.

Wird der gelbe Körper mit verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, so entweichen pomeranzengelbe Dämpfe von salpetricher Säure, und die ganze Verbindung verwandelt sich in Quecksilberchlorür. Die davon getrennte Flüssigkeit enthält Phosphorsäure, und so wenig Chlor und Quecksilber, als eine verdünnte Salpetersäure vom Quecksilberchlorür aufzulösen vermag.

Wird die Verbindung mit Wasser behandelt, so wird sie, wie ich schon oben angeführt habe, zersetzt; sie wird grau von metallischem Quecksilber. Am besten indessen kann man die Zersetzung vermittelst Wassers beobachten, wenn man den Körper in einer kleinen Flasche mit kochendem Wasser übergießt, dieselbe darauf luftdicht verschließt, und sie längere Zeit an einem ziemlich warmen Orte stehen läßt. Nach einigen Stunden hat sich der Körper in reines metallisches Quecksilber verwandelt, und das Wasser enthält freie Chlorwasserstoff-



stoffsäure und phosphorichte Säure, aber keine Spur von gelöstem Quecksilber.

Wird die Verbindung mit einer concentrirten Auflösung von reinem Kali behandelt, so wird sie sogleich schwarz, und erhitzt man das Ganze, so besteht endlich der Niederschlag nur aus reducirtem metallischen Quecksilber. Die Auflösung enthält Chlorkalium und phosphorichtsaures Kali.

Wird die gelbe Verbindung in einer kleinen Retorte erhitzt, so wird sie gänzlich zersetzt. Es entwickelt sich eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffgas, es entweicht reines metallisches Quecksilber, und es bleibt nach dem Glühen eine geringe Menge von Phosphorsäure in nicht geschmolzenem Zustande in der Retorte zurück.

Das entstandene Chlorwasserstoffgas ist nicht vollständig rein, es enthält oft sehr geringe Mengen von Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas, und je nach der langsameren oder plötzlicheren Erhitzung sublimirt eine kleinere oder grössere Spur von Phosphor, welche indessen oft gar nicht bemerkt wird. Auch Spuren von Wasser zeigen sich bisweilen, doch nur dann, wenn der Körper nicht gut getrocknet worden ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die ganze Zusammensetzung der Verbindung. Durch die Behandlung mit Salpetersäure geht nämlich hervor, dafs in ihr Chlor und Quecksilber in demselben Verhältnifs enthalten sind, wie im Quecksilberchlorür; aus den andern Versuchen, dafs Chlor, Phosphor, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Körper verbunden sind, wie im flüssigen Chlorphosphor ( $\text{PCl}^3$ ) und im Wasser, und dafs vom letzteren so viel vorhanden ist, um denselben in Chlorwasserstoffgas und in phosphorichte Säure zu verwandeln (wozu auf 1 Atom  $\text{PCl}^3$  bekanntlich 3 Atome Wasser nothwendig sind). Beim Erhitzen verwandelt sich die entstandene phosphorichte Säure bei Mangel an Wasser in ungeschmolzene

Phosphorsäure, wobei sich kleine Mengen von Phosphor, Phosphorwasserstoff- und Wasserstoffgas entwickeln.

Hieraus ergibt sich, daß der gelbe Körper eine Verbindung ist:

1) von einem Phosphorquecksilber, das dem Phosphorwasserstoffgas analog zusammengesetzt ist, das heißt, welches auf 2 Atome Phosphor 3 Atome Quecksilber enthält;

2) von Quecksilberchlorid, das in solcher Menge darin enthalten seyn muß, daß der Quecksilbergehalt desselben dem des Phosphorquecksilbers gleich ist;

3) von Wasser, und zwar 3 Atome auf 1 Atom des Phosphorquecksilbers.

Die Zusammensetzung würde sich also durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Ich habe mich nicht begnügt, aus den angeführten Versuchen die Zusammensetzung des gelben Körpers herzuleiten, sondern habe eine Reihe von quantitativen analytischen Untersuchungen angestellt, um jene gefundene Zusammensetzung zu bestätigen.

5,208 Grm. des Körpers wurden mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Erwärmung behandelt. Das erhaltene Quecksilberchlorür, auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, wog getrocknet 4,519 Grm. Es wurde durch Zinnchlorür auf die bekannte Weise in metallisches Quecksilber verwandelt, und die erhaltene Menge desselben stimmte mit der sehr gut überein, welche der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte. In der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit gab salpetersaure Silberoxydauflösung einen Niederschlag von 0,171 Grm. Chlorsilber. Die in dieser Auflösung enthaltene geringe Menge von Chlor rührt von einer geringen Menge von aufgelöstem Quecksilberchlorid her, das durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilberchlorür entstanden war. 0,171 Grm. Chlorsilber entsprechen indes-

sen 0,282 Grm. Quecksilberchlorür, so daß die ganze Menge desselben, die aus 5,208 Grm. der Verbindung erhalten werden kann, 4,801 Grm. beträgt. Aus der vom Chlorsilber getrennten Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilberoxyd und das überschüssig zugesetzte Silberoxyd entfernt, die Flüssigkeit darauf mit 2,330 Grm. Bleioxyd versetzt, eingedampft, und die abgedampfte Masse stark geglüht. Sie wog 2,809 Grm., in welcher daher 0,479 Grm. Phosphorsäure enthalten waren. — Dieser Versuch gab daher 92,19 Procent Quecksilberchlorür, oder 78,47 Proc. Quecksilber und 13,72 Proc. Chlor, so wie 4,04 Proc. Phosphor.

Bei einer zweiten Analyse, die auf gleiche Weise angestellt wurde, erhielt ich aus 2,502 Grm. der Verbindung 2,274 Grm. Quecksilberchlorür, und aus der davon getrennten Flüssigkeit 0,021 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,035 Grm. Quecksilberchlorür, so daß die ganze Menge desselben 2,309 Grm. ausmacht. Diefs beträgt 92,29 Proc. Quecksilberchlorür, oder 78,56 Proc. Quecksilber und 13,73 Proc. Chlor.

2,914 Grm. des Körpers wurden in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen, die entweichenden Gasarten in Ammoniakflüssigkeit geleitet, damit nichts vom Chlorwasserstoffgase verloren gehen konnte, und das destillierte Quecksilber gesammelt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Salpetersäure übersättigt, und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber gefällt. Ich erhielt 2,261 Grm. Quecksilber und 1,625 Grm. Chlorsilber, oder 77,59 Proc. Quecksilber und 13,76 Proc. Chlor.

In einem anderen Versuche, der ganz auf dieselbe Weise ausgeführt wurde, erhielt ich aus 2,1865 Grm. der Verbindung 1,670 Grm. Quecksilber und 1,188 Grm. Chlorsilber, oder 76,38 Proc. Quecksilber und 13,40 Proc. Chlor.

Es kann nicht auffallend seyn, daß in den beiden

letzten Versuchen der Quecksilbergehalt ein wenig geringer ist, als in den ersten, wenn man bedenkt, daß die Bestimmung des Quecksilbers im metallischen Zustande immer mit etwas Verlust verknüpft ist <sup>1)</sup>. Der Chlorgehalt ist indessen bei allen vier Analysen sehr übereinstimmend.

Der procentische Chlorgehalt der vier Versuche beträgt 13,72; 13,73; 13,76 und 13,40; das Mittel davon ist 13,65 Procent.

Das Mittel aus den Procenten des erhaltenen Quecksilbers der vier Versuche zu nehmen, ist aus dem Grunde nicht rathsam, weil dasselbe in den letzten beiden Versuchen nicht so genau erhalten werden kann, wie in den ersten, bei welchen es als Quecksilberchlorür erhalten wurde. Nach diesen beträgt es 78,47 und 78,56 Proc.

Der Phosphorgehalt beträgt nach einem Versuche 4,04 Procent.

Berechnet man die Zusammensetzung der Verbindung nach der Formel  $\text{PHg}^3 + 3\text{HgCl}^2 + 3\text{H}$ , so erhält man:

Phosphor	4,06
Chlor	13,76
Quecksilber	78,68
Wasser	3,50
	100,00, oder

1) Um so auffallender war es mir, daß ich bei der Bestimmung des Quecksilbers, als ich sie auf die Weise bewerkstelligte, daß ich die gelbe Verbindung mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Kalkerde mengte, und dann der Destillation unterwarf, einen etwas größeren Gehalt an Quecksilber erhielt. Als ich 1,510 Grm. der Verbindung mit trockenem kohlensauren Natron mengte, das Gemisch befeuchtete und dann erhitze, erhielt ich 1,211 Grm. metallisches Quecksilber oder 80,20 Procent; und bei einem zweiten ähnlichen Versuche, als ich 3,472 Grm. des Körpers mit einer Mischung von kohlensaurer und gebrannter Kalkerde erhitze, bekam ich 2,776 Grm. Quecksilber oder 79,95 Procent. Ich habe keine Versuche über die Ursache dieses Gewichtsüberschusses angestellt.

Phosphorquecksilber	43,40
Quecksilberchlorid	53,10
Wasser	3,50
	<hr/>
	100,00

is sehr gut mit den durch die Analysen erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Es ist klar, dass man die Verbindung auch als aus metallischem Quecksilber, flüssigem phosphorchlorür ( $\text{PCl}^3$ ) und Wasser bestehend sich denken kann ( $6\text{Hg} + \text{PCl}^3 + 3\text{H}$ ).

Mengt man den gelben Körper mit Wasser, und leitet durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der eine Menge von Schwefelquecksilber, metallischem Quecksilber und etwas unzersetztem Phosphorquecksilber ist; die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit, vorsichtig abgedampft, hinterlässt phosphorige Säure. Wird der schwarze Niederschlag durch die Löthrohrflamme plötzlich erhitzt, so zeigt er bei der ersten Einwirkung eine grüne Phosphorflamme; in einem kleinen Kölbchen der Hitze ausgesetzt, zeigt er ein Sublimat von Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber, und es zeigt sich eine Spur von Phosphor. Die phosphorige Säure in der Flüssigkeit bildet sich durch Einwirkung des Wassers gebildet, aber der Körper war vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases durch kaltes Wasser nicht vollständig zersetzt worden, deshalb enthielt der Niederschlag noch Phosphorquecksilber. Da ich glaubte, dass derselbe aus einer Verbindung von Phosphor- und Schwefelquecksilber nach einem bestimmten Verhältniss bestehen konnte, habe ich im Anfange dieser Untersuchungen denselben analysirt, und gefunden, dass die Menge des Schwefels zu der des Quecksilbers sich in demselben verhält, wie das Quecksilbersulfür (wie dies aus der Zusammensetzung der Verbindung hervorgeht), und dass die kleine Menge des Phosphors in keinem bestimmten Verhältniss

zu der steht, welche die gelbe Verbindung im unzersetzten Zustande enthält. (Ich erhielt 1,79 Proc. Phosphor.) — Uebrigens kann man in dem schwarzen Niederschlage schon durch die Lupe Kugeln metallischen Quecksilbers sehr leicht bemerken.

Wenn man das Verhalten des Phosphorwasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs mit dem des Ammoniaks gegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid vergleicht, so kann man eine gewisse Analogie nicht verkennen. Nach den neueren Untersuchungen von Robert Kane<sup>1)</sup> besteht der Niederschlag, der durch Ammoniak in der Quecksilberchloridauflösung entsteht, aus unzersetztem Quecksilberchlorid, verbunden mit Quecksilberamid, das durch Ausscheidung von Chlorwasserstoff aus dem Chlor des Quecksilberchlorids und einem Drittel des Wasserstoffs aus dem Ammoniak entstanden ist. Nun haben die Schwefelmetalle und Phosphormetalle, die durch Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas in Metalloxyd- oder -chloridauflösungen hervorgebracht werden, durch ihre Entstehung, in sofern Aehnlichkeit mit den Amiden, als diese bei allen durch Ausscheidung von Wasser oder Chlorwasserstoff bedingt wird. Es findet nur darin ein Unterschied statt, daß bei der Entstehung der Schwefel- und Phosphormetalle aller Wasserstoff aus dem Schwefel- und Phosphorwasserstoff ausgeschieden wird, während bei der Entstehung des Amids nur ein Drittel vom Wasserstoff des Ammoniaks dazu verwandt wird.

Bei der Einwirkung von einem Doppelatom Phosphorwasserstoffs,  $P+3H$ , auf 6 Atome von Quecksilberchlorid,  $6HgCl$ , entsteht die Verbindung  $3HgCl+PHg^3+3H$ , und es werden drei Atome Chlorwasserstoff,  $3ClH$ , ausgeschieden.

Bei der Einwirkung von 2 Atomen Schwefelwasserstoffgas,  $2SH$ , auf 3 Atome Quecksilberchlorid,  $3HgCl$ ,

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII S. 180.

bildet sich die Verbindung  $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$  durch Ausscheidung von 2 Atomen Chlorwasserstoff,  $2\text{ClH}$ .

Durch die Zersetzung von 1 Doppelatom Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und 2 Atomen Quecksilberchlorid,  $2\text{HgCl}$ , wird die Verbindung,  $\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$ , durch Entstehung von 1 Atom Chlorwasserstoff,  $\text{ClH}$ , hervorgebracht.

Diese Analogie erstreckt sich wahrscheinlich auch auf die Niederschläge, welche in Quecksilberoxydauflösungen durch Phosphor- und Schwefelwasserstoff, so wie durch Ammoniak erzeugt werden; es fehlen uns indessen neuere Untersuchungen über letztere, ob in diesen Quecksilberamid enthalten ist.

Wird Phosphorwasserstoffgas durch eine *Quecksilberbromidauflösung* geleitet, so erhält man, wie in der Chloridauflösung, einen gelben Niederschlag, nur erscheint die Farbe desselben etwas brauner, als die der Fällung in letzterer, Auflösung. Durch sehr lauges Stehen unter Wasser wird er schwarz und verwandelt sich in metallisches Quecksilber. Unstreitig hat er eine ganz analoge Zusammensetzung, wie der Niederschlag in der Quecksilberchloridauflösung.

#### Phosphorwasserstoffgas und schwefelsaure Quecksilberoxydauflösung.

Die Quecksilberoxydauflösung wurde verdünnt und mit so viel freier verdünnter Schwefelsäure versetzt angewandt, daß durch die Verdünnung mit Wasser kein gelbes basisches Salz sich ausscheiden konnte. Die ersten Blasen des Gases brachten darin einen Niederschlag hervor, der gelb war, aber nach sehr kurzer Zeit wurde derselbe rein weiß, und das später durch die Auflösung geleitete Gas brachte in dieser nur eine weiße, schwere, sich leicht absondernde Fällung hervor. Sie wurde schnell im kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Löschpapier und über Schwefelsäure im luftleeren Raume ge-

trocknet. Durch's Trocknen wurde die Verbindung gelb; die Farbe blieb, ungeachtet sehr langen Liegens im luftleeren Raume, lichter, als die des Niederschlages aus der Chloridauflösung. Wurde die durch's Trocknen gelb gewordene Verbindung der Luft ausgesetzt, so wurde sie durch Aufnahme von Wasser wiederum weiß, und nahm in dem Maafse, wie sie weiß wurde, auch an Gewicht zu.

Wird die Verbindung in einer kleinen Retorte erhitzt, so wird durch die erste Einwirkung der Hitze ein geringes unbedeutendes Prasseln bewirkt, dann entwickelt sich viel schweflichtsaures Gas, es sublimirt metallisches Quecksilber, und es bleibt geschmolzene Phosphorsäure, und zwar, wenn die Retorte bis zum anfangenden Glühen erhitzt wurde, von der Modification, deren Auflösung aus Silberoxydauflösung ein weißes Salz fällt (\*Phosphorsäure nach Berzelius), gemengt mit Schwefelsäure zurück, wenn diese nicht vollständig verjagt worden war.

Wird der Körper mit Königswasser erhitzt, so wird er vollständig von demselben aufgelöst. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure.

0,873 Grm. der Verbindung, in Königswasser aufgelöst, gaben durch eine Auflösung von Chlorbaryum 0,335 Grm. schwefelsaure Baryterde, was 13,19 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung entspricht.

1,079 Grm. wurden mit 4,536 Grm. Bleioxyd mit Salpetersäure behandelt, das Ganze vorsichtig abgedampft und geglüht. Die geglühte Masse wog 4,735 Grm. Die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure und Schwefelsäure betrug also 0,199 Grm., oder 18,44 Proc. Zieht man hiervon 13,19 Proc. Schwefelsäure ab, so bleiben 5,25 Phosphorsäure oder 2,308 Proc. Phosphor.

1,018 Grm. des Körpers wurden mit Wasser gemengt, und durch dies Gemenge vorsichtig ein Strom von Chlorgas geleitet, bis alles aufgelöst worden war.



Die Auflösung wurde so lange an einem sehr mäßig er-  
 wärmten Orte hingestellt, bis sie nicht mehr nach freiem  
 Chlor roch, darauf mit Kalialösung beinahe, aber nicht  
 völlig gesättigt, und sodann mit einer Auflösung von amei-  
 sensaurem Natron versetzt. Das Ganze wurde mehrere  
 Tage hindurch einer Temperatur von ungefähr 60° bis  
 70° C. ausgesetzt; es schied sich hierdurch Quecksilber-  
 chlorür aus, das, auf einem gewogenen Filtrum abgeson-  
 dert, 0,912 Grm. wog, was 76,25 Proc. Quecksilber in  
 dieser Verbindung entspricht.

Wenn man annimmt, daß die erhaltene Menge des  
 Phosphors als Phosphorquecksilber ( $2P + 3Hg$ ) in der  
 Verbindung enthalten sey, so verhält sich die Menge des  
 zu dem Phosphor vorhandenen Quecksilbers zu der übr-  
 igen Menge desselben wie 1 : 2. Zwei Drittel des Queck-  
 silbers sind also als Oxyd mit der Schwefelsäure verbun-  
 den, aber nicht zu einem neutralen, sondern zu einem  
 basischen Salze, in welchem sich der Sauerstoff der Säure  
 zu dem des Quecksilberoxyds wie 2 : 1 verhält. Dieses  
 basische schwefelsaure Quecksilberoxyd scheint in isolir-  
 ter Form nicht dargestellt werden zu können; bekannt-  
 lich ist das Verhältniß des Sauerstoffs des Oxyds zur  
 Säure in dem gelben basischen Salze (Turpethum mine-  
 rale) wie 1 : 1. Die Verbindung enthält ferner Wasser,  
 denn die beim Glühen desselben in einer Retorte erhal-  
 tene Phosphorsäure war geschmolzen und wasserhaltig,  
 und es scheint, daß die Schwefelsäure als Schwefelsäure-  
 hydrat ( $SH$ ) darin enthalten sey.

Die chemische Zusammensetzung würde sich also  
 durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Die berechnete Zusammensetzung im Hundert wäre dann:

Phosphor	2,64
Quecksilber	76,77
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,04
Schwefelsäure	13,52
Wasser	3,03
	<hr/>
	100,00

oder:

Phosphorquecksilber	31,56
Zwei Drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd	65,41
Wasser	3,03
	<hr/>
	100,00.

Das Resultat der Analyse stimmt sehr gut mit dieser berechneten Zusammensetzung.

Es scheint mir bemerkenswerth, dafs diese basische Verbindung aus einer sauren Auflösung gefällt wurde.

#### Phosphorwasserstoffgas und salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

Die Auflösung war mit etwas Salpetersäure versetzt worden, um die Erzeugung des basischen Salzes zu verhindern, und wurde sehr verdünnt angewandt. Auch in dieser Auflösung brachten die ersten Blasen des Phosphorwasserstoffgases einen gelblichen Niederschlag hervor, aber durch mehr hinzutretendes Gas wurde er weifs, sonderte sich gut von der Flüssigkeit ab, und liefs sich gut filtriren. Er wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, wodurch er gelb wurde. An der Luft zog er indessen wieder Feuchtigkeit an und wurde weifs.

Dieser Körper gehört zu den heftig detonirenden Verbindungen. Wird eine kleine Menge davon, ungefähr von dem Volum einer kleinen Erbse, in einem offenen Gefäfs mäßig erhitzt, so! explodirt er mit einem

**Knall, wie der eines Pistolenschusses, weshalb es gefährlich ist, mit diesem Körper Untersuchungen anzustellen. Wie bei allen sehr heftig detonirenden Substanzen) wurden auch bei der Explosion dieses Körpers nur die nächsten Umgebungen zertrümmert.**

**Auch durch den Stofs explodirt diese Verbindung, doch lange nicht so heftig, wie durch Erhitzung. Als ich den Körper durch trocknes Chlorgas in der Kälte zersetzen wollte, fand ebenfalls eine heftige Explosion statt, und der Apparat wurde zertrümmert. Ich lasse es unentschieden, ob die Explosion eine Folge der Erwärmung war, die bei der Zersetzung stattfand. Das Gas strömt äußerst langsam zu der Verbindung, und die Explosion fand fast unmittelbar statt, als der Apparat zusammengesetzt war.**

**Mengt man indessen die Verbindung mit Wasser, so kann man ohne die mindeste Gefahr einen Strom von Chlorgas durch das Gemenge leiten. Die Verbindung wird vollständig zersetzt und ganz in dem Wasser aufgelöst.**

**1,113 Grm. auf diese Weise durch Chlorgas in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit phosphorichter Säure behandelt, gaben 0,878 Grm. metallisches Quecksilber oder 78,89 Procent.**

**Da es indessen schwer ist, bei der Fällung des Quecksilbers als metallisches Quecksilber einen kleinen Verlust zu vermeiden, so wurden 2,588 Grm. durch Chlorgas auf dieselbe Weise im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Kaliauflösung beinahe, aber nicht vollständig neutralisirt und mit ameisensaurem Natron versetzt. Das sich ausscheidende Quecksilberchlorür wurde nach mehreren Tagen filtrirt; es wog 2,423 Grm., und entsprach 79,69 Procent Quecksilber.**

**1,896 Grm. der Verbindung wurden nebst 2,647 Grm. Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure übergossen, digerirt, endlich das Ganze abgedampft und gegläht. Die**

geglühte Masse wog 2,774 Grm. Sie enthielt also 0,127 Grm. Phosphorsäure, die 2,95 Procent Phosphor entsprechen.

Nehmen wir in dieser Verbindung den Phosphor mit Quecksilber als Phosphorquecksilber ( $2P + 3Hg$ ) verbunden an, so verhält sich die Quecksilbermenge desselben zu der des Oxyds, welches mit der Salpetersäure verbunden ist, wie in der schwefelsauren Verbindung, wie 1 : 2. Das Quecksilberoxyd bildet mit der Salpetersäure kein neutrales, sondern ein basisches Salz. Wasser ist in der Verbindung nicht enthalten.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel:  $(2P + 3Hg) + (6Hg + 3N)$ , so erhält man im Hundert:

Phosphor	2,72
Quecksilber	79,03
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,16
Salpetersäure	14,09
	<hr/>
	100,00

oder:

Phosphorquecksilber	29,06
Halb salpetersaures Quecksilberoxyd	70,94
	<hr/>
	100,00.

Das Resultat stimmt mit den gefundenen Resultaten der Analysen, besonders auch, wenn man das Mittel aus dem bei zwei Versuchen erhaltenen Quecksilbergehalt nimmt. — Auch in diesem Falle ist eine basische Verbindung durch Phosphorwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung gefällt worden.

Wie in allen Verbindungen, von denen in dieser Abhandlung geredet wurde, so sind auch in dieser die näheren Bestandtheile nur lose an einander gebunden; und dieser Umstand, so wie auch wohl der, daß diese Verbindung wasserfrei ist, sind wohl die Ursache des

heftigen Verpuffens bei nur etwas erhöhter Temperatur. Es wirkt dann gleichsam plötzlich trockne Salpetersäure auf Phosphor, und auch der Sauerstoffgehalt des Oxyds trägt zur plötzlichen Oxydation des Phosphors mit bei. Unerwartet indessen war mir die explodirende Eigenschaft dieser Verbindung in so fern, als die analoge Verbindung aus Schwefelquecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas mit einem Uebermaasse von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung behandelt wird <sup>1)</sup>, bei erhöhter Temperatur nicht im mindesten explodirt.

#### Phosphorwasserstoffgas und salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

Man erhält in dieser Auflösung durch Phosphorwasserstoffgas sogleich einen tief schwarzen Niederschlag. Ich habe denselben nicht analysirt, nicht weil die Analyse besondere Schwierigkeiten darbietet, sondern weil er, wie so viele, Quecksilberoxydul enthaltene Niederschläge, sich so äusserst leicht in Oxyd und Metall zersetzt. Es ist dies in einem hohen Grade bei diesem Niederschlage der Fall. Er wurde so schnell wie möglich mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, aber in dem auf diese Weise behandelten Körper bildeten sich beim Trocknen grosse Quecksilberkugeln, während diese in dem frisch bereiteten Körper nicht wahrzunehmen waren.

Erhitzt verprasselte dieser Körper mit Geräusch, aber ohne gefährliche Explosion; er hinterliess nach dem Glühen geschmolzene Phosphorsäure. Vor dem Löthrohre plötzlich erhitzt, zeigte er eine grünliche Phosphorflamme. Unstreitig besteht er aus Phosphorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser; aber ich lasse es unentschieden, in welchem Verhältnisse die Salpetersäure mit dem Quecksilberoxydul verbunden sey.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII S. 67.

**XI. Ueber die Bereitung des Eupion; von  
H. Hefs in St. Petersburg.**

(Aus den *Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Petersburg*,  
*Série VI T. IV*, von dem Verfasser für diese Annalen besonders  
bearbeitet.)

Ich hatte schon vor einiger Zeit versucht, Eupion darzustellen. Bei dessen Bereitung stiefs ich auf einige Gegenstände, welche ich in einer besonderen Abhandlung, Bd. XXXVIII S. 378 dieser Annalen, mitgetheilt habe. — Einige Momente aus jener Abhandlung muß ich hier kurz wiederholen, um das Nachfolgende ohne Nachschlagen verständlich zu machen. — Dadurch, daß ich Hanföl in einem stark erhitzten eisernen Rohre zersetzte, verschaffte ich mir Oeltheer. Es bildete sich dabei Aldehyd. — Durch wiederholte Destillationen des Aethers, waschen mit Wasser, und dann mit Kalilauge, verschaffte ich mir eine sehr flüchtige Flüssigkeit, wovon ein Theil vor  $+45^{\circ}$  in vollem Sieden übergegangen war. Dieser Theil war so flüchtig, daß er durch die Wärme der Hand zum Sieden gebracht werden konnte. Es war ein Kohlenwasserstoff, der beide Elemente im Verhältniß von  $\text{CH}^2$  enthielt (a. a. O. S. 390). Der übrige Theil der Flüssigkeit, welcher zwischen  $+45^{\circ}$  und  $75^{\circ}$  erhalten war, hatte auch die Zusammensetzung  $\text{CH}^2$  (S. 388). Diese Flüssigkeiten konnten aber nicht als reine angesehen werden, da sie keinen beständigen Kochpunkt zeigten. Sie verhielten sich also in dieser Beziehung ganz wie Naphta, welches Kohlenstoff und Wasserstoff ganz in demselben Verhältniß enthält. Diese Flüssigkeiten konnte ich unmöglich für Eupion ausgeben, da sie nicht alle die Eigenschaften besaßen, welche der Entdecker dieses Stoffes ihm beilegt. In einem anderen Betracht muß es doch

auffallen, daß man neben diesen Flüssigkeiten, die so leicht zu erhalten sind, sich Eupion vorfinden sollte, von ihnen verschieden, und doch von mir bei sorgfältiger Arbeit übersehen worden sey.

Die Verschiedenheit der von mir erhaltenen Resultate von denen des Hrn. Dr. Reichenbach konnten, schien es mir, in folgenden Umständen ihren Grund haben: 1) In der Verschiedenheit des angewandten Oels. 2) In einer verschiedenen Temperatur. 3) In einer verschiedenen Behandlung des Theers.

Der erste Punkt scheint in der That wesentlich. Hr. Reichenbach bediente sich des Rapsöles, das von *Brassica napus* herkommt, einer Pflanze, die zu der Familie der *Cruciferen* gehört. Ich aber hatte Hanföl genommen; es rührte also aus der Familie der *Urticeen* her. In beiden Fällen konnten also wohl verschiedene Resultate durch dieselbe Behandlung denkbar seyn. Um mir darüber Licht zu verschaffen, zersetzte ich, wie ich es in der ersten Abhandlung angegeben habe, Hanföl; dann aber auf dieselbe Weise Olivenöl, und endlich auf dieselbe Weise das Oel der *Brassica campestris*. In allen drei Fällen erhielt ich Producte, die ich nur durch die Etiquetten an den Flaschen, aber auf keine andere Weise zu unterscheiden vermochte. Nach diesen Versuchen fand ich es ganz überflüssig, Rapsöl, welches hier im Handel sich nicht vorfindet, mir mit schweren Kosten kommen zu lassen.

Die Temperatur konnte nun in der That als ein sehr wesentlicher Umstand betrachtet werden, denn die organischen Stoffe zerfallen bei einer gewissen Temperatur in Producte, die bei einer stärkeren Hitze wieder zersetzt werden. Diese Zersetzung kann sich wiederholen, und so kann man sich leicht vorstellen, daß man bei einer gewissen Temperatur aus vielen und verschiedenen Stoffen gleiche Producte erhalten kann. Diese sind es wohl, welche man unter dem Ausdrucke *Allgemeine Pro-*

*ducte der trocknen Destillation* verstehen muß, wenn dieser Ausdruck überhaupt verständlich seyn soll. — Es ist dann offenbar, daß man diese allgemeinen Producte als unabhängig von der Natur des Stoffes, aus dem sie herrühren, seyn läßt, und es erklärt sich ihre Bildung beinahe nur aus einer in diesem Verhältniß vorwaltenden Affinität ihrer Elemente bei höherer Temperatur. Diefs scheint mir einigermaßen auf die Bildung aller Verbindungen, welche Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältniß von  $\text{CH}^2$  enthalten, anwendbar, welche eben so durch vorwaltende Verwandtschaft gebildet zu seyn scheint, wie die am häufigsten vorkommende Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Dem sey aber wie ihm wolle, so weiß man in Beziehung auf die Temperatur, daß Hr. Reichenbach das Oel schnell bei möglichst starker Hitze destillirte, und daß sich während des ganzen Verlaufs brennbare Gase entwickelten. Diefs gab also einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt.

Da ich aber bei der andern Arbeit gefunden hatte, daß eine zu hohe Temperatur eine Flüssigkeit lieferte, die bei gleicher Zusammensetzung sich mit Schwefelsäure stärker erwärmte, als wenn sie bei einer niedrigeren Temperatur erhalten worden war, und es eben eine der wichtigsten Eigenschaften des Eupions ist, sich passiv gegen Schwefelsäure zu verhalten, so mußte ich zugleich streben bei einer möglichst gleichen und niedrigen Temperatur zu arbeiten, was in Retorten mit Oel gar nicht möglich ist, weil der Kochpunkt der Flüssigkeit beständig steigt, worüber man sich nur täuschen kann, wenn man ohne Thermometer arbeitet. — Ich mußte also den Flintenlauf, wie ich ihn zuerst gebrauchte, verwerfen, weil er leicht zu stark geheizt wird, und die Arbeit damit zu langsam geht. — Um also in der Masse der behandelten Producte nicht zu sehr nachzustehen, liefs ich einen Cylinder von Eisen gießen. Er mißt  $3\frac{1}{2}$  Fufs Länge und



es die Hälfte des Cylinders angefüllt hat. Man sieht  
ih ein, daß dadurch beträchtliche Ungleichheiten der  
peratur bei einiger Vorsicht zu vermeiden waren,  
ie leicht durch den Zufluss des frischen Oels zu re-  
ren war, abgesehen von der gleichmäßigen Erhitzung.

dieser Einrichtung entbanden sich aus dem einen  
e des Cylinders dampfförmige, erzeugte Gase, und  
loss zugleich ein Theil des im Cylinder befindlichen  
es ab. Erhitzte man den Cylinder zu wenig, so daß  
keine oder eine nur kaum bemerkbare Entwicklung  
brennbaren Gasarten stattfand, so bekam man stets  
Flüssigkeit, die noch vollkommen den Geruch des  
hen Oeles erkennen liefs, und fast nicht nach Lam-  
säure roch; sobald die Gase aber hinreichend sich  
wickelten, um im letzten Rohre zu brennen, so war  
Oel wenigstens theilweise zersetzt.

Auf die Tubulatur, welche dem Gase und dem Oel  
Ausgange dienen, war ein Kupferrohr geschwirgelt,  
ches folgende Einrichtung hatte. Es stand vertical,  
e  $1\frac{1}{2}$  Zoll inneren Durchmesser, communicirte unten  
einem Kühlfase konnte am oberen Ende durch eine

gleich weggenommen oder doch bedeutend vermindert wurde. Das Thermometer, unter Wasser geöffnet, nahm 1,72 Grm. Wasser auf. Seine ganze Capacität faßte aber 3,61 Wasser, woraus sich eine Temperatur von 243° C. ergibt. — Mit der beschriebenen Einrichtung verband ich zwei Kühlfässer, das erste ward mit Wasser umgeben, welches man sich von 50 bis 70° erhitzen lassen muß, um sicher zu seyn, daß das Kühlfäß nicht verletzt wird. Die aus demselben fließenden Producte wurden in einem tubulirten Behälter aufgesammelt. Dieser stand mit einem zweiten, stark mit Eis belegten Kühlfäß in Verbindung, durch welches nur noch die Gase und die flüchtigen Dämpfe strichen. Wenn der Apparat nun im Gange war, so zersetzte er leicht 12 Pfund Oel in der Stunde. Ich zersetzte zu dieser Probe 160 Pud. — Die weitere Behandlung war nun folgende. — Der erhaltene Oeltheer wurde für sich aus einer kupfernen Blase bis 200° C. abgezogen. Das erhaltene Destillat, sorgfältig mit Wasser gewaschen, bis sein Geruch erträglich wurde, dann aus Glasretorten, bis der Kochpunkt 140° wurde, abgezogen. Ich erhielt 160 Unzen Destillat, also eine Unze pro Pfund. Die 160 Unzen Destillat gaben 30 Unzen Flüssigkeit, welche bis 90° übergingen, und 24 Unzen Flüssigkeit, welche von 90° bis 140° überdestillirte. Die Flüssigkeiten wurden nun mit Kalilauge geschüttelt. So weit war das Verfahren ganz so wie ich es in meiner oben angeführten Abhandlung angegeben hatte. Auch waren die Producte ganz vollkommen dieselben, wie die zum ersten Mal erhaltenen. Hr. Reichenbach behandelt aber die Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Diefs lag also auch mir ob.

Ich machte also erst eine Probe mit einer Flüssigkeit, die ich früher erhalten hatte, um das Quantum, daß sich jetzt in der Arbeit befand, nicht zu vermindern, und doch die zweckmäsigste Art der Behandlung zu ermitteln. Da fand ich, daß wenn ich die Schwefelsäure mit

dem salinischen Atom-Wasser verbunden, also  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$  gebrauchte, ihre Einwirkung bedeutend weniger heftig wurde. Ich mischte also meine Flüssigkeit mit  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ , liefs sie gehörig abstehen und destillirte sie dann über eine neue Portion  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$  ab. Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos und konnte nun mit  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$  zusammengebracht werden, ohne sich im mindesten zu färben. Erst nach 24 Stunden fing sie an von der Oberfläche der Säure aus eine blaue Farbe zu entwickeln. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit erst violett, dann bräunlich. Sie wurde nun mit Säure von 1,85 spec. Gew. ( $\text{H}\ddot{\text{S}}$ ) zusammengebracht, wobei sie abgekühlt werden mußte. — Ungeachtet nun die Abkühlung sorgfältig geschah, und die Flüssigkeit noch vorher mit einer schwächeren Säure behandelt worden war, so roch doch die Mischung stark nach schweflichter Säure. Die Mischung wurde nun destillirt und die flüchtigen Antheile für sich besonders aufgehoben. Da aber gefunden wurde, dafs auch diese Antheile sich mit starker Schwefelsäure bräunten, so wurden sie abermals mit dieser Säure destillirt. Was vor  $+45^\circ$  übergang, wurde ebenfalls besonders für sich aufgesammelt, und betrug nur 2 Unzen. — Diefs war die ganze Ausbeute! Die erhaltenen Flüssigkeiten sind höchst dünnflüssig, verfliegen auf der Hand augenblicklich, riechen wie Naphtha, welche mit Schwefelsäure gereinigt worden ist, und widerstehen nun ganz der Einwirkung der Säure. Bei der Analyse erhielt ich von der zweiten Flüssigkeit;

I.	$\ddot{\text{C}}$	0,493	=	C	0,13631
	$\ddot{\text{H}}$	0,240	=	H	0,02666
					0,16297.

oder in 100 Theilen:

100

$$\begin{array}{r} \text{C} = 83,63 \\ \text{H} = 16,35 \\ \hline 99,98. \end{array}$$

II. 0,325 gab  $\ddot{\text{C}}=0,98$  und  $\ddot{\text{H}}=0,479$

III. 0,531 gab  $\ddot{\text{C}}=1,6$  und  $\ddot{\text{H}}=0,772$ .

Dieses giebt in 100 Theilen:

	II.	III.
C	83,37	83,31
H	16,37	16,15
	<hr/>	<hr/>
	99,74	99,46.

Die flüchtigsten Antheile, welche vor  $+45^\circ$  übergangen, gaben:

IV. 0,7 Grm.  $\ddot{\text{C}}=2,0$  und  $\ddot{\text{H}}=0,987$

V. 0,473 -  $\ddot{\text{C}}=1,378$  und  $\ddot{\text{H}}=0,677$

oder in 100 Theilen:

	IV.	V.
C	79,00	80,55
H	15,66	15,96
O	5,34	3,55
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Das Verhältniß des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in 100 Theilen laut:

	IV.	V.
	83,46	83,51
	16,54	16,48
	<hr/>	<hr/>
	100,00	99,99.

Um der Wahrheit ganz getreu zu seyn, habe ich zu der oben angeführten Analyse folgende Bemerkung hinzuzufügen: — Ich habe früher angeführt, dafs ich meine Analyse ganz nach Hrn. Mitscherlich's Methode ausführe. Sobald aber die zu untersuchenden Flüss-

sigkeiten so flüchtig sind, daß man die Glaskugel offen in die Röhre einführen muß, so versteht sich von selbst, daß ein anderer Ausweg eingeschlagen werden muß; denn wenn man auch den Theil der Röhre mit Schnee umgibt, um das Ende zuzuschmelzen, so ist doch ein Verlust zu befürchten. Ich versuchte also, die Röhre nicht zuzuschmelzen, sondern sie mit einem Kork fest zu schliessen, was auch so ziemlich gelang, denn die Analyse IV ist auf diese Weise ausgeführt. Es springt aber gleich in die Augen, daß, wenn man einmal einen Kork gebraucht, es viel zweckmäßiger ist ihn vorne zu gebrauchen und überhaupt nach der Methode des Hrn. Liebig's zu operiren. Es ist hinreichend *einen* Versuch auf diese Weise zu machen, um über die Zweckmäßigkeit dieser Methode ganz im Reinen zu seyn. Auf diese Weise sind die Analysen II, III und V mit zuvor ausgeglühtem und über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd ausgeführt worden. Es ist also wahrscheinlich, daß bei der Analyse IV ein Verlust stattfand. Um mir über die mögliche Gränze eines solchen Verlustes Licht zu verschaffen, analysirte ich eine Portion Schwefeläther nach der Liebig'schen Methode, und ich gestehe, daß erst diese Probe in mir die vollkommene Ueberzeugung von der Richtigkeit der oben angeführten Resultate begründete. Ich erhielt also Flüssigkeiten, welche, als Mittel aus fünf Versuchen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthielten, im Verhältniß von:

C	83,46
H	16,38
	<hr/>
	99,84.

Dieses stimmt aber genau mit der Formel  $C^5 H^{12}$ , nach welcher man in 100 Th. erhält:

C	83,617
H	16,383
	<hr/>
	100,000.

Auf diese vollkommene Uebereinstimmung lege ich aber aus leicht einzusehenden Gründen kein besonderes Gewicht, und mag also auch für diese Flüssigkeit keinen Namen creiren. — Ich halte es aber für wesentlich zu erklären, daß wenn Jemand diese Flüssigkeit mit einer eben so bestimmten Zusammensetzung wieder erhält, ich dann gern von der von mir bereiteten zum Vergleich mittheilen will, da ich drei Portionen, jede von  $1\frac{1}{2}$  Unze, in Glasröhren eingeschmolzen habe, so daß durchaus keine Veränderung zu befürchten steht — Durch das Verfahren, wie ich es in meiner früheren Abhandlung, Bd. XXXVIII S. 388 dieser Annalen, angeführt habe, erhielt ich eine Flüssigkeit, die Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß von  $CH^2$  enthielt. Ich behandelte damals die Flüssigkeit nicht mit Schwefelsäure, als ich sie aber diesmal über Schwefelsäure destillirte, so erhielt ich eine Flüssigkeit von ebenfalls nicht beständigem Kochpunkt, welche Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß von  $C^3H^{12}$  enthalten. Man sieht also, daß, wenn auch die minder flüchtigen Verbindungen von  $CH^2$ , als z. B. Paraffin, Naphta, vollkommen der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen, es die flüchtigeren Antheile bei der Destillation nicht vermögen, so daß dadurch eine neue Flüssigkeit entsteht. Die Schwefelsäure giebt einen Theil Sauerstoff ab, die  $CH^2$  Verbindung giebt Kohlenstoff ab. Die Schwefelsäure aber löst einen Stoff auf, der sie dunkel färbt, und noch zu untersuchen wäre. Diese Einwirkung der Schwefelsäure stimmt aber auch ganz und gar mit der Art, wie sich andere starke Agentien verhalten. So z. B. wirkt Chlor nur wenig auf Naphta, die davon bald übersättigt ist, so daß verhältnißmäßig nur ein kleiner Antheil Naphta zersetzt wird (auch der Kochpunkt der Flüssigkeit wird dadurch nicht beständig). Läßt man aber Chlor auf die leichtere  $CH^2$  Verbindung einwirken, so wird es in großer Menge aufgenommen, es bildet sich viel Salzsäure und man erhält

eine ätherartige Verbindung, welche schwerer als Wasser ist. Man sieht also, daß die flüchtigen Antheile den Reagentien nicht so gut widerstehen als die schwereren. Auch muß ich bemerken, daß sich in dieser Beziehung die künstlich dargestellte und die natürliche Naphta ganz gleich verhalten. Am bequemsten lassen sich die Versuche mit Brom machen, da ein kleiner Ueberschuß von Brom die Flüssigkeit gleich roth färbt. Diese rothe Farbe verschwindet aber selbst nach Wochen nicht, zum Beweise, daß die Naphta nicht weiter zerlegt wird. Derselbe Fall ist es mit dem neu gebildeten Aether. Ist die Reaction beendigt, so wird er durch das Brom roth gefärbt, und eine lange Berührung mit einem Ueberschuß von Brom bringt keine weitere Veränderung hervor. Einwirkung des Sonnenlichts habe ich nicht versucht.

In meiner ersten Abhandlung, S. 389, führte ich das Resultat der Analyse der durch Schwefelsäure eines Antheiles ihres Kohlenstoffs beraubten Flüssigkeit an. Sie bestand in 100 Theilen aus:

	I.	II.
C	84,76	83,93
H	14,50	14,75
	<hr/> 99,26	<hr/> 98,68.

Ich konnte diese Resultate damals nur einem Fehler zuschreiben, den ich freilich nicht genügend zu erklären vermochte, jetzt sieht man aber, daß das Resultat nicht anders ausfallen konnte. Es mußte der Gehalt an Wasserstoff größer und der an Kohlenstoff kleiner werden. Wenn die Veränderung nicht so stark war, wie die in dem jetzt beschriebenen Versuche, so hat es einfach darin seinen Grund, daß der kleine Antheil Flüssigkeit, der sich damals abgeschieden hatte, auch passiven Kohlenwasserstoff enthielt, der durch Schwefelsäure nicht verändert wird, ich also ein Gemenge von  $\text{CH}^2$  und  $\text{C}^6\text{H}^{12}$  bekommen mußte.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir anzuführen, daß, wenn man die Mischung von Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure (die Quantität des letzten muß dann nicht zu groß genommen werden) mit Kalilauge sättigt, ehe als man destillirt, man ein seidenglänzendes Doppelsalz erhält, aus dem mir aber auf keine Weise gelingen wollte, eine dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit auszuscheiden.

Nach diesem Versuche wird man einsehen, daß das Eupion kein unmittelbares Product der trocknen Destillation ist. Gern hätte ich diese Frage an Hrn. Reichenbach's Eupion geprüft. Schon einmal war mir Hr. v. Bonsdorff entgegengekommen, und hatte mir einen kleinen Antheil Eupion gegeben, welches er von Hrn. Reichenbach *selbst* erhalten hatte. Diese Flüssigkeit war es, wie ich es schon angedeutet, welche ich der Einwirkung des Chlors ausgesetzt hatte. — Ich wandte mich nochmals an Hrn. v. Bonsdorff, und er schickte mir wieder, und zwar den größten Theil seines kleinen Vorraths; leider verunglückte er beim Transport. Als ich es ihm meldete, hatte er die seltene Liberalität, mir unaufgefordert sein letztes Quantum zu opfern. Es mochte ungefähr 0,7 Grm. betragen.

Als ich mit der Prüfung meiner Flüssigkeiten fertig war, nahm ich diese vor. Ich öffnete sie in Gegenwart von Zeugen, um an dem Urtheil anderer das meinige zu prüfen. Es hatte mit meinen Flüssigkeiten im Geruch nur eine schwache Aehnlichkeit, wohl erkannte ich darin gleich etwas Eigenthümliches, mir schon Bekanntes. Wenn man nämlich activen Kohlenstoff mit Salpetersäure behandelt, bildet sich durch Oxydation desselben ein Stoff, dessen Geruch ich an Hrn. Reichenbach's Eupion gleich, wiewohl in schwächerem Grade, erkannte. Nun destillirte Hr. Reichenbach die ursprüngliche Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Salpeter. — Als ich Hrn. Reichenbach's Eupion, in einer dünnen Glasröhre enthalten, in



warmes Wasser steckte, verhielt es sich ruhig. Das Thermometer zeigte schon über 80° C., ohne dafs es kochte. Als ich diesen Versuch mit meiner minder flüchtigen Flüssigkeit ausführen wollte, so berührte sie kaum das Wasser, als sie schon mit Gewalt aus der Röhre geschleudert wurde. Ich hatte gleich anfangs einen Antheil in eine gewogene Glaskugel gebracht: er betrug 0,213 Grm., und gab:

$\text{C} = 0,605$  oder 0,167287 Kohlenstoff

$\text{H} = 0,275$  oder 0,03055 Wasserstoff.

Also in 100 Theilen:

C	78,38
H	14,31
O	7,30
	100,00.

Der Kohlenstoff, der darin enthalten, würde in 100 Theilen geben:

C	84,57
H	15,43
	100,00.

Ich glaube also mir keine Uebereilung zu Schulden kommen zu lassen, wenn ich diese Flüssigkeit für eine sehr gemengte erkläre.

Die Producte der trocknen Destillation können dreierlei Stufen von wissenschaftlichem Interesse erreichen. Die erste und unterste ist es, wenn man einen neuen Stoff ausscheidet, rein darstellt und *genau* charakterisirt. — Die zweite Stufe ist die, dafs der ausgeschiedene Stoff in seiner Zusammensetzung genau bestimmt werde. Die höchste Stufe aber verlangt, um erreicht zu werden, dafs man auch die Entstehung oder Umwandlung des einen Stoffs in den andern nicht nur erkläre, sondern auch beweise. Es ist einleuchtend, dafs diese letzte Stufe, auf

der nur noch wenige Arbeiten stehen, und die man doch zu erreichen streben muß, nie erreicht werden kann, wenn gemengte Stoffe, und nicht eine einzige und reine Verbindung für sich, der zersetzenden Einwirkung der Hitze ausgesetzt wird. Man möge es also nicht mißdeuten, wenn ich künftig einen mehr versprechenden Weg einschlage.

X. *Ueber das Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds gegen mehrere Bestandtheile des thierischen Organismus; von C. G. Mitscherlich.*

**W**ir besitzen bereits chemische Untersuchungen über einige Verbindungen dieser Art. Eiweiß, Blutroth und Milch sind untersucht. F. Rose <sup>1)</sup> bestimmte den Niederschlag, welchen Eiweiß und schwefelsaures Kupferoxyd hervorbringen, als eine Verbindung von Eiweiß mit 1,6 bis 1,69 Proc. Kupferoxyd, und den Niederschlag, welchen Blutroth und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, als eine Verbindung von 1,9 Proc. Kupferoxyd mit Blutroth. Die Methode der Untersuchung, welche F. Rose anwendete, bestand darin, daß der Niederschlag möglichst vollständig verkohlt wurde. Der Rückstand ist als Kupferoxyd angenommen, und gab, in Salpetersäure aufgelöst, mit salpetersaurem Baryt keinen Niederschlag vom schwefelsauren Baryt. Der Niederschlag, welchen Milch und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, ist, nach Christian <sup>2)</sup>, eine Verbindung von Kupferoxyd und Käse-

1) Ueber die Verbindungen des Eiweißes mit Metalloxyden; diese Annalen, Bd. XXVIII S. 132.

2) *Treatise on poisons*, p. 343.

stoff ohne Schwefelsäure, aus welcher Essigsäure das Kupferoxyd auflöst, indem der Käsestoff ungelöst zurückbleibt. Die übrigen Verbindungen sind nicht untersucht.

#### Schwefelsaures Kupferoxyd und Eiweiß.

Setzt man zu einer Auflösung von Eiweiß einen Tropfen einer verdünnten Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so entsteht ein hellblau-grüner Niederschlag, welcher beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Setzt man eine größere Menge des Kupfersalzes hinzu, so entsteht ein Niederschlag von derselben Farbe, welcher sich beim Umschütteln nicht mehr auflöst, durch Zusatz aber einer kleinen Menge Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure vollständig verschwindet. Setzt man allmählig einen Ueberschuss des Kupfersalzes hinzu, so entsteht oft wieder eine vollkommene Auflösung, meistens aber nur theilweise, und es wird nach einiger Zeit ein bedeutender Niederschlag wieder ausgeschieden, welcher sich ebenfalls in den genannten Säuren auflöst. Setzt man dagegen zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds einige Tropfen einer Eiweißauflösung, so wird der zuerst gebildete hellblau-grüne Niederschlag beim Umschütteln wieder aufgelöst.

Diese Niederschläge sind weder in Wasser, noch in einer Auflösung des Eiweißes, noch in einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds für sich auflöslich. Die obigen Erscheinungen, bei der Bildung der Niederschläge, müssen also auf einer verschiedenen Zusammensetzung derselben und auf Bildung löslicher und unlöslicher Verbindungen beruhen.

Setzt man so viel Eiweiß zu einer Kupferoxydauflösung, daß letztere reichlich im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man einen hellblau-grünen Niederschlag, welcher beim Trocknen dunkelgrün wird. 0,755 Grm. dieses Niederschlages gaben 0,020 Grm. Schwefelsäure

und 0,022 Grm. Kupferoxyd. Der Sauerstoff der Schwefelsäure verhält sich mithin zum Sauerstoff des Kupferoxyds wie 3 : 1, und die Verbindung enthält mithin 5,8 Proc. wasserfreies neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. In einer zweiten Untersuchung gaben 2,005 Grm. dieses Niederschlages 0,061 Grm. Schwefelsäure und 0,067 Grm. Kupferoxyd. Dies gibt 6,7 Proc. neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. In dem ersten Falle enthielt die Verbindung 2,9 Proc., im zweiten 3,3 Proc. Kupferoxyd.

Setzt man dagegen Eiweiß in Ueberschuß zu der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so erhält man einen Niederschlag von ähnlicher, aber hellerer Farbe. 3,24 Grm. dieses getrockneten Niederschlages gaben 0,031 Grm. Schwefelsäure und 0,09 Grm. Kupferoxyd. Die Schwefelsäure und das Kupferoxyd sind demnach darin, wie in einem basischen Salze enthalten, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis sich verhält wie 1 : 1. Der untersuchte Niederschlag enthält mithin 2,8 Proc. Kupferoxyd, und mit der Schwefelsäure 3,73 Proc. basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

Dieselbe Verbindung erhält man ebenfalls, wenn man zu einer Auflösung des Eiweißes allmählig nur so viel schwefelsaures Kupferoxyd hinzusetzt, daß ersteres vorwaltet. 1,05 Grm. dieses Niederschlages geben 0,011 Grm. Schwefelsäure und 0,032 Grm. Kupferoxyd, so daß sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis verhält wie 1 : 1, und daß der Niederschlag 3,05 Proc. Kupferoxyd oder 4,10 Proc. basisch schwefelsaures Kupferoxyd enthält.

Beide Niederschläge wurden ferner auf einen Gehalt an Salzen, welche im Eiweiß enthalten sind, und daher möglicherweise auch in dieser neuen Verbindung hätten enthalten seyn können, untersucht. Sie enthielten keine Alkalien. Das Verfahren bei dieser Untersuchung wird später angeführt werden.

Beide Niederschläge enthalten also gleiche Mengen

des Kupferoxyds, unterscheiden sich aber durch einen ungleichen Gehalt an Schwefelsäure und organischer Substanz. In beiden Verbindungen sind Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniß vorhanden, in welchem sie auch für sich allein sich verbinden.

Untersucht man nun ferner die Flüssigkeit, aus welcher die letztere basische Verbindung gefällt war, so findet man sie nach der Filtration neutral, vollkommen klar, hellgrün, erhält beim Zusatz von Eiweiß keinen Niederschlag, und es scheiden sich erst nach längerem Stehen einige sehr hellgrüne Flocken aus. Eine nicht gewogene Menge dieser Flüssigkeit gab 0,018 Grm. Kupferoxyd und 0,069 Grm. Schwefelsäure, mithin einen großen Ueberschuß an Schwefelsäure. Es ist hier das Verhältniß der Menge der Schwefelsäure und des Kupferoxyds allein berücksichtigt, weil Eiweiß in Ueberschuß zugesetzt war, und daher eine Bestimmung der Verhältnisse, in welchen die Säure und das Kupferoxyd sich mit den organischen Bestandtheilen hier verbinden, nicht möglich war. Wir sehen aber, daß die Menge der Schwefelsäure hier viel zu groß ist, um allein mit dem Kupferoxyd verbunden zu seyn.

Aus diesen Versuchen folgt nun zunächst, daß der Niederschlag Schwefelsäure und Kupferoxyd und einen organischen Bestandtheil enthält. Es folgt ferner, daß neutrales schwefelsaures Kupferoxyd im Niederschlage enthalten ist, wenn das Kupfersalz im Ueberschuß angewendet wird, daß Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniß eines basischen Salzes den Niederschlag bilden helfen, wenn man Eiweiß im Ueberschuß zusetzt, und daß im letzteren Falle die abfiltrirte Flüssigkeit neben organischen Bestandtheilen Kupferoxyd in geringer Menge, und einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure im Verhältniß zum Metalloxyde enthält.

Bei der Untersuchung dieser Niederschläge verdient das Auswaschen eine genaue Berücksichtigung. In der

voluminösen Substanz haftet die Flüssigkeit lange, und es ist ein anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser nothwendig; es kann aber nicht so lange fortgesetzt werden, bis das Auswaschwasser ganz rein abfließt, weil der Niederschlag selbst sich zersetzt und in kleiner Menge sich auflöst. Durch zu langes Auswaschen wird die Verbindung, welche neutrales schwefelsaures Kupferoxyd enthält, so zersetzt, daß der Gehalt von Schwefelsäure verringert wird, indem verhältnißmäßig viel Schwefelsäure, weniger Kupferoxyd und noch weniger organische Theile sich auflösen. Daher rührt auch ein geringer Ueberschuß von Kupferoxyd, im Verhältniß zur Schwefelsäure in den beiden oben angeführten Analysen. Der Niederschlag wurde nicht zu lange ausgewaschen und sorgfältig zwischen Papier, welches öfters gewechselt wurde, getrocknet. Auf diese Weise kann nur ein geringer Irrthum stattfinden, wie man schon daraus sieht, daß die Niederschläge keine Salze enthielten, welche in kleiner Menge zurückgeblieben seyn müßten, wenn das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt worden wäre.

Die Untersuchung auf Schwefelsäure und Kupferoxyd, und insbesondere die Bestimmung der Menge derselben in diesen Niederschlägen, so wie in allen folgenden Verbindungen, erfordert zunächst eine sorgfältige Zerstörung der organischen Substanzen, weil diese, wie ich sogleich zeigen werde, die besten Reagentien auf Kupfer unbrauchbar machen. Das Verkohlen durch einfaches Glühen ist hier nicht zureichend, weil immer thierische Kohle zurückbleibt, welche nicht reine Kohle ist, sondern noch organische Bestandtheile enthält. Zur Zerstörung der organischen Substanzen wendet man am besten folgende zwei Methoden an. Man digerirt die Substanz mit rauchender Salpetersäure zu wiederholten Malen und verkohlt den Rückstand. Dieser wird alsdann mit sehr kleinen Mengen Salpeters, welchen man nach und nach hinzusetzt, verpufft. Darauf wird die Masse

wieder in rauchender Salpetersäure aufgelöst, mit dieser digerirt, abgedampft, geglüht und verpufft. Dies wiederholt man so oft, bis alle organischen Substanzen vollständig zerstört sind. Dieser Methode habe ich mich bereits bei den Verbindungen des essigsauren Bleioxyds bedient. Die zweite Methode ist bequemer, und besteht darin, daß man die Masse mit kohlensaurem Natron mengt und dann verkohlt, und den Rückstand mit rauchender Salpetersäure (wodurch salpetersaures Natron gebildet wird) wie oben behandelt. Diese letztere Methode hat den Nachtheil, daß ein stärkeres Verpuffen durch die größere Menge des gebildeten salpetersauren Natrons erfolgt, und, man thut wohl, immer nur kleine Mengen der Säure hinzuzusetzen. — Ist die organische Substanz vollständig zerstört, so kann man sich des gebräuchlichen Verfahrens für Analysen der Kupfersalze bedienen. Der trockne Rückstand wird in Wasser und Salpetersäure aufgelöst, und mit salpetersaurer Baryterde gefällt. Auf diese Weise erhält man den Gehalt von Schwefelsäure. Der abfiltrirten Flüssigkeit wird alsdann Schwefelsäure in Ueberschuß zugesetzt, die unlösliche schwefelsaure Baryterde abfiltrirt und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Der Rückstand enthält alsdann nur noch schwefelsaure Salze, und durch Zusatz von kaustischem Kali zu der heißen Auflösung wird Kupferoxyd ausgeschieden. Auf diese Weise erhält man den Gehalt an Kupferoxyd. Sind aber die organischen Stoffe nicht vollständig zerstört, so wird nicht alles Kupferoxyd gefällt oder nicht rein ausgeschieden, und ein kleiner Rest organischer Substanzen reicht hin, ein unrichtiges Resultat zu geben. — Auf Salze untersucht man diese Verbindung am besten auf folgende Weise. Mit rauchender Salpetersäure zerstört man zunächst einen Theil der organischen Substanz, verkohlt dann den Rückstand, verpufft mit salpetersaurem Ammoniak, und wiederholt das

Digeriren mit Salpetersäure und das Verpuffen mit salpetersaurem Ammoniak so lange, bis alle organischen Substanzen vollständig zerstört sind. Aus der sauren Auflösung des Rückstandes fällt man alsdann durch Hydrothionammoniak das Kupfer als Schwefelkupfer, filtrirt diefs ab, und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, welche alkalische oder erdige Salze enthält, wenn Natron, Kalk u. s. w. in der untersuchten Verbindung enthalten sind.

Wir haben nun zunächst die Eigenschaften des Niederschlages und der abfiltrirten Flüssigkeit, die ungelöste und gelöste Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds, in ihrem Verhalten gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupferverbindungen zu untersuchen.

Die beiden oben angeführten Verbindungen, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniß eines neutralen und basischen Salzes enthalten, zeigen ein gleiches Verhalten. In Wasser sind sie nicht löslich, dieses nimmt aber, selbst nach langem Auswaschen, noch Schwefelsäure und Kupferoxyd und seine organische Substanzen auf. In Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure lösen sie sich leicht auf, wenn man keinen Ueberschuß der Säure hinzusetzt, letzterer aber bewirkt eine weiße Trübung und einen weißen Niederschlag. Sie werden in Essigsäure mit grüner Farbe und auch in Oxalsäure aufgelöst, und die Auflösung bleibt auch klar beim Ueberschuß dieser Säuren. Ammoniak löst den Niederschlag mit schöner blauer Farbe, welche später braun wird, auf. Kaustisches Kali giebt eine vollkommen klare Auflösung von schöner violetter Farbe. Diese beiden letzten Reagentien sind sehr scharf, und man kann durch sie eine sehr kleine Menge dieser Verbindung in einer Flüssigkeit erkennen. Die violett gefärbte Auflösung entsteht, wenn man zu einer Auflösung des Eiweißes kaustisches Kali und nachher schwefelsaures Kupferoxyd hinzusetzt, indem zuerst Kupferoxydhydrat ausgeschieden, nachher aber mit violetter Farbe aufgelöst wird.

Man



Man kann diese Verbindung auch direct darstellen, wenn man Eiweiß und Kupferoxydhydrat mischt und in kausischem Kali auflöst, woraus folgt, daß sie durch diese drei Substanzen gebildet wird. In einer Auflösung des Blutlaugensalzes lösen sich die Niederschläge mit schöner karrother Farbe auf; in der Auflösung des phosphorsuren Natrons bleibt ein hellgrüner Körper in geringer Menge ungelöst. Die Auflösung von Jodkalium löst die Niederschläge vollkommen auf. Aether und Alkohol lösen sie nicht auf, und in der Auflösung des Eiweißes und des schwefelsauren Kupferoxyds bleiben sie ebenfalls ungelöst.

Diese Niederschläge haben andere Eigenschaften, wenn sie getrocknet sind, selbst wenn man eine erhöhte Temperatur sorgfältig vermeidet. Sie sind alsdann dunkelgrün, brüchig, auf dem Bruche glänzend und durchsichtig. Der Niederschlag mit neutralem schwefelsauren Kupferoxyd ist dunkler als der andere. Mit verdünnter Essigsäure hingestellt, bleibt eine durchsichtige gelatinöse Masse zurück, und die grüne Auflösung hinterläßt nach dem Abdampfen eine gelatinöse Substanz, welche Schwefelsäure, Kupferoxyd und eine organische Substanz enthält; Schwefelsäure löst den getrockneten Niederschlag langsam auf.

Die Eigenschaften dieser Niederschläge erkennt man ferner in der Auflösung durch Säuren. Einige Tropfen Essigsäure lösen eine bedeutende Menge derselben mit grüner Farbe auf. Kaustisches Ammoniak fällt hier zuerst einen hellblau-grünen Niederschlag, welcher im Ueberschuß von Ammoniak sich mit blauer Farbe auflöst. Kaustisches Kali bildet zuerst einen violetten Niederschlag, später, durch Ueberschuß, eine violette Auflösung. Phosphorsaures Natron giebt einen voluminösen hellgrünen Niederschlag, in welchem Kupfer und organische Bestandtheile leicht nachzuweisen sind. Blutlaugensalz bildet einen rothbraunen Niederschlag, welcher beim

Glühen verkohlt, und mithin einen organischen Bestandtheil enthält; die Auflösung bleibt gelb gefärbt, so daß die Auflösung in Essigsäure sich verschieden verhält von dem Niederschlage selbst. Jodkalium bildet einen gelben voluminösen Niederschlag, welcher ebenfalls beim Verkohlen Kohle giebt; es unterscheidet sich die Auflösung in Essigsäure also ebenfalls von dem Verhalten des Niederschlages selbst. Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung hellbraun, ohne einen Niederschlag zu geben, wenn sie verdünnt ist, dunkler, und unter Bildung einiger brauner Flocken, wenn sie concentrirt ist. Bei längerem Stehen bleibt die braune Flüssigkeit klar. Es ist die gebildete Schwefelverbindung mithin in Wasser auflöslich. Hydrothionammoniak in kleiner Menge der Auflösung zugesetzt, giebt einen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels vollkommen mit brauner Farbe auflöst. Die klare braune Auflösung wird an der Luft sehr bald grün und trübe. Der hellbraune Niederschlag giebt beim Glühen Kohle. Es entsteht hier mithin eine Schwefelverbindung, welche eine organische Substanz enthält und in Hydrothionammoniak auflöslich ist. Salpetersaure Baryterde bringt eine schwache weiße Trübung hervor. Diese Auflösung des Niederschlages giebt nach Verdunstung des Wassers einen grünen Rückstand, welcher sich in Wasser nicht mehr vollkommen auflöst.

Die von dem hellblau-grünen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen klar, von hellgrüner Farbe, reagirt neutral, und enthält, wie oben gezeigt ist, eine geringe Menge Kupferoxyd, viel Schwefelsäure und eine organische Substanz. Eiweiß verändert die Auflösung nicht sogleich sichtbar, nach längerem Stehen aber scheidet sich eine kleine Menge eines hellgrünen, fast weißen Niederschlages aus. Essigsäure in jedem Verhältniß, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in kleiner Menge machen die Flüssigkeit farblos, größere Mengen der bei-

den letzten Säuren erzeugen weiße Niederschläge. Oxalsäure erzeugt beim längeren Stehen eine weiße Trübung und einen weißen Niederschlag. Kaustisches Ammoniak erzeugt eine blaue, später braune Färbung, und kaustisches Kali ebenfalls eine violette Färbung, indem sich weiße Flocken ausscheiden. Blutlaugensalz bringt eine schwache braunrothe Farbe der Auflösung hervor, welche später sich trübt und einen gelblichen Niederschlag bildet. Jodkalium erzeugt kaum eine Farbenveränderung, keinen Niederschlag; Hydrothionammoniak färbt die Auflösung dunkelgelb, und giebt bei längerem Stehen einen braunen Niederschlag; salpetersaurer Baryt giebt einen starken weißen Niederschlag. Durch Kochen entsteht Coagulation und Ausscheidung eines hellgrünen Körpers, wenn Eiweiß in Ueberschufs vorhanden ist. Nach Verdunstung des Wassers bleibt eine blafsgrüne spröde Masse zurück, welche sich wesentlich von dem dunkelgrünen Niederschlage unterscheidet, und in Wasser und in Essigsäure sich nicht mehr auflöst.

Diese Untersuchung über das Verhalten der obigen Kupferverbindungen gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer zeigt also, daß sie sich ganz verschieden verhalten von den bisher bekannten Kupfersalzen, daß die organischen Substanzen hier eigenthümliche Verbindungen bilden, wenn durch Zusatz eines Reagens die erste Verbindung zersetzt wird. So entstehen Niederschläge, welche eine organische Substanz enthalten und nicht aus einem einfachen Kupfersalze oder einem Doppelsalze derselben allein bestehen. So entstehen lösliche Verbindungen durch Reagentien, welche in Auflösungen von anderen Kupfersalzen unlösliche Niederschläge hervorbringen. Kaustisches Kali fällt nicht Kupferoxydhydrat, sondern bildet mit dem Kupferoxydhydrat und der organischen Substanz eine mit violetter Farbe in Wasser lösliche Verbindung, wie auf synthetischem Wege gezeigt ist. Hydrothionammoniak und Schwefelwasserstoff fallen nicht

Schwefelkupfer, sondern bilden eine in Wasser oder in Hydrothionammoniak lösliche Schwefelverbindung. In ungefärbten Auflösungen können wir das Kupfer durch die angegebenen Färbungen der Flüssigkeiten im Niederschlage erkennen, aber nicht rein fällen, und es ist daher nothwendig, um die Menge des Kupfers zu finden, daß die organischen Substanzen zerstört werden.

Es ist nun die Frage, welche Eigenschaft hat die organische Substanz, welche sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure und dem Kupferoxyd verbindet, und in Wasser lösliche und unlösliche Verbindungen bildet. Diese können nur genau ermittelt werden, wenn sie isolirt dargestellt ist. Diefs ist mir auf keinem Wege gelungen. Den getrockneten Niederschlag mit Kupferoxyd zu verbrennen, und so die Menge des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs zu finden, hielt ich nicht für entsprechend, da wir nicht einmal aus den vorhandenen Thatsachen entnehmen können, ob die organische Substanz eine einfache oder zusammengesetzte Verbindung ist, und diese Untersuchung also nur zu Hypothesen, nicht zu reellen Thatsachen führen kann.

Man kann die organische Substanz zusammenstellen mit dem Ammoniak, in sofern sie sich gegen Säure als Base verhält, und zugleich, wie jenes, mit den Metallsalzen Verbindungen eingeht. Demnach wären diese Niederschläge dem *Cuprum sulphuricum ammoniatum*, dem *Mercurius praecipitatus albus* <sup>1)</sup>, dem *Argentum nitricum ammoniatum* <sup>2)</sup> analog zusammengesetzt. Ueber die Natur dieser Verbindungen läßt sich aber mit Sicherheit auch nichts feststellen, so lange die Substanz nicht isolirt dargestellt ist. Vielleicht gelingt diefs bei der Untersuchung anderer Metalle.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für fernere Untersuchungen über die Natur dieser Verbindungen giebt die

1) 2) Ueber die Verbindungen des Quecksilbers, von C. G. Mitscherlich, in Poggendorff's Annalen, 1827, S. 410 etc.

Thatsache, daß wir die organischen Substanzen, Eiweißstoff, Speichelstoff, Käsestoff, Blutroth, nie ganz *rein* vorfinden noch darstellen, sondern immer nur verbunden mit *Salzen*. Interessant ist hier, daß diese Salze in einem ganz ähnlichen Verhältnisse der Menge, wie das schwefelsaure Kupferoxyd mit der organischen Substanz aus dem Eiweiß u. s. w. vorkommen, und die verschiedenen Theile des thierischen Organismus in den Vegetabilien bilden. Es wird durch die Untersuchung der obigen Verbindungen mehr als wahrscheinlich, *daß die thierischen Flüssigkeiten und festen Theile aus solchen Verbindungen bestehen*. Wir kennen demnach die eigentliche thierische Substanz noch gar nicht, sondern nur ihre Verbindungen, welche wir Eiweiß, Käsestoff, Speichelstoff, Blutroth u. s. w. nennen.

Mit Sicherheit kann man die Zersetzung bei der Bildung dieser Niederschläge noch nicht angeben, weil die Salze im Eiweiß nicht hinreichend genau ermittelt sind. Man untersuchte es auf Salze, indem man das Eiweiß verkohlte, wodurch aber Milchsäure und andere organische Säuren zerstört wurden, und kohlen-saure Verbindungen zurückließen. Hatschett fand beim Einäschern 14,9 Proc. Rückstand, aus welchem er 2,21 Proc. kohlen-saures Natron mit etwas phosphorsaurem Natron und wenig phosphorsaurem Kalk erhielt. Eine solche unvollständige Verbrennung giebt kein sicheres Resultat. Berzelius führt an, daß Eiweiß Natron und Kochsalz enthalte, und daß das Natron wahrscheinlich als Albuminat darin enthalten sey. Vergleichen wir aber die Zusammensetzung des Speichels, der Knochen u. s. w., so finden wir überall Salze, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Natron ebenfalls als milchsaures oder kohlen-saures Natron, oder mit anderen organischen Säuren verbunden ist. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Bildung des Niederschlages, so haben wir im ersten Falle schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschuss,

und das Eiweiß, welches Salze enthält. Es verbindet sich hier schwefelsaures Kupferoxyd als neutrales Salz mit der organischen Substanz aus dem Eiweiß, und wird als unlöslicher Körper ausgeschieden. Die Salze des Eiweißes finden sich alsdann in der Auflösung. Diese Zersetzung erfolgt, weil das schwefelsaure Kupferoxyd eine größere Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweißes hat als die Salze. — Setzt man dagegen nur so viel schwefelsaures Kupferoxyd zu der Eiweißauflösung, daß letztere im Ueberschuß vorhanden ist, so entzieht das Natronsalz des Eiweißes dem schwefelsauren Kupferoxyde einen Theil der Säure und bildet schwefelsaures Natron, und das basisch schwefelsaure Kupferoxyd verbindet sich mit den organischen Bestandtheilen des Eiweißes. Im ersteren Falle war das Kupfersalz im Ueberschuß vorhanden, und es konnte deshalb diese Verbindung mit neutralem schwefelsauren Kupferoxyd entstehen, im zweiten Falle waren aber die Salze des Eiweißes im Ueberschuß vorhanden und zersetzten das Kupfersalz. Die Schwefelsäure wird dem Kupfersalze wahrscheinlich nicht ganz entzogen, weil das basisch schwefelsaure Kupferoxyd eine große Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweißes hat. In der Auflösung ist die Kupferverbindung wahrscheinlich durch eine frei gewordene Säure des Eiweißsalzes aufgelöst. Auf diese Zersetzungen, welche ich nur als möglich, aber nicht erwiesen anführe, werde ich zurückkommen, wenn ich zu den Verbindungen und Wirkungen der Alkalien komme.

Es ist ferner die Frage, ob die organische Substanz in den gelösten und ungelösten Verbindungen dieselbe ist, oder ob nicht das Eiweiß in zwei Substanzen zerfällt, von denen die eine die unlösliche, die andere aber zugleich mit dem schwefelsauren Natron eine lösliche Kupferverbindung bildet. Wenn es aber auch wahrscheinlich ist, daß die organische Substanz nicht dieselbe ist,

und zwar um so mehr, als zur Fällung dieser Verbindungen das Eiweiß der Eier, welches Speichelstoff etc. in geringer Menge enthält, angewandt ist, so kann man darüber doch jetzt noch nichts feststellen, so lange sie nicht isolirt dargestellt und untersucht ist.

Diese Versuche geben uns mehrere Thatsachen an die Hand, durch welche wir die physiologische Wirkung dieses Arzneimittels nun gründlicher als bisher erkennen können. In dieser Beziehung müssen wir festhalten, daß eine kleine Menge des schwefelsauren Kupferoxyds, mit viel Eiweiß gemischt, eine auflöbliche Verbindung giebt, daß das schwefelsaure Kupferoxyd aber in größerer Menge, allmählig durch Eiweiß zersetzt, in Wasser fast unlöslich und daher unwirksam wird, daß aber freie Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure, eben so wie Ammoniak, Kali und Natron, die in Wasser unlöslichen Verbindungen auflösen und wirksam machen können. Im Magen, so wie an allen Stellen mit freier Säure kann die Verbindung mit Eiweiß daher allgemeine Wirkungen erzeugen. Ueberall ferner, wo alkalische Absonderungen stattfinden, können diese Verbindungen in lösliche umgeändert und daher wirksam werden. Das Verhalten gegen Alkalien unterscheidet diese Verbindungen wesentlich von dem des essigsäuren Bleioxyds. Es ist ferner für Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Kupfersalze wichtig, daß das Kupfer in diesen Verbindungen nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden kann, und daß für die Auffindung des Kupfers im Blute u. s. w. die Zerstörung der organischen Substanz zuvor nothwendig ist.

In einer früheren Abhandlung über die Wirkungen des essigsäuren Bleioxyds <sup>1)</sup> habe ich das Verhalten des Bleizuckers gegen Eiweiß u. s. w. angeführt. In diesen Niederschlägen konnte ich die Essigsäure nicht nachweisen, und war deshalb geneigt zu glauben, daß sie aus

1) J. Müller's Archiv für Anatomie etc., 1836, S. 296.

Bleioxyd und den organischen Substanzen beständen. Die Verbindungen aber, welche dieses Metallsalz bildet, sind denen des schwefelsauren Kupferoxyds analog, und man kann daher annehmen, daß sie ebenfalls Essigsäure enthalten, wenn diese auch darin nicht nachgewiesen ist. Aus Analogie ist es daher wahrscheinlich, daß die unlösliche Verbindung aus essigsaurem Bleioxyd mit der organischen Substanz besteht, und daß die Auflösung ebenfalls ein Bleisalz und die Eiweißsalze enthält.

#### Schwefelsaures Kupferoxyd und Käsestoff.

Setzt man zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds allmählig Milch hinzu, so entsteht ein hellblaugrüner Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit hat beim Ueberschuß der Milch eine hellgrüne Farbe.

Der gebildete hellblau-grüne Niederschlag ist im feuchten Zustande der unlöslichen Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds und Eiweißstoffs sehr ähnlich im äußeren Ansehen, aber heller und grüner von Farbe, und verhält sich verschieden gegen Säuren u. s. w. Getrocknet ist dieser Niederschlag sehr hellgrün, spröde, undurchsichtig, nicht glänzend auf dem Bruche. Dieser Niederschlag enthält Schwefelsäure, Kupferoxyd und eine organische Substanz. 1,48 Grm. des getrockneten Niederschlages enthalten 0,017 Grm. Schwefelsäure und 0,053 Grm. Kupferoxyd. Die Menge des Sauerstoffs in der Säure verhält sich mithin zu der in dem Kupferoxyd wie 1 : 1, und bilden zusammen basisches schwefelsaures Kupferoxyd. Diese Verbindung, welche durch einen Ueberschuß der Milch gebildet wird, ist also ganz analog der Verbindung, welche das Eiweiß eingeht, und enthält 3,58 Proc. Kupferoxyd, also 4,7 Proc. basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen diesen Niederschlag nicht vollkommen auf, sondern trennen ihn in einen weißen Rückstand und in eine un-



**gefärbte Auflösung.** Christison <sup>1)</sup> giebt an, daß Essigsäure das Kupferoxyd auflöse und den Käsestoff zurücklasse, indem er den Niederschlag als eine Verbindung des Käsestoffs mit Kupferoxyd ohne Säure betrachtet. Die Essigsäure entzieht allerdings einen großen Theil des Kupferoxyds, es bleibt aber im weißen Rückstande auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge zurück. Die Auflösung ist farblos, und enthält, außer der Essigsäure, eine reichliche Menge des Metalloxyds der Schwefelsäure und der organischen Substanz. Sie giebt mit kaustischem Kali keinen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, sondern wird blau gefärbt, mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag, und eben so mit Hydrothionammoniak, der sich im Ueberschufs des letzten Fällungsmittels wieder auflöst.

Kaustisches Kali löst den Niederschlag nicht auf, sondern färbt ihn zuerst violett, und bewirkt in größerer Menge allmählig eine Auflösung von violetter Farbe, indem weißliche unlösliche Flocken zurückbleiben. Kaustisches Ammoniak färbt ihn schön blau, ohne ihn aufzulösen. Die Auflösung von Jodkalium giebt einen grünen unlöslichen Rückstand, und die des Blutlaugensalzes eine rothbraune ungelöste Verbindung.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist, wenn Milch in Ueberschufs zugesetzt ist, von grüner Farbe, reagirt neutral, und giebt, nach Verdunstung des Wassers, eine hellgrüne Masse, welche viel Schwefelsäure, wenig Kupferoxyd und organische Substanzen enthält. Selbst ein Ueberschufs von Milch hinterläßt noch lösliche Verbindungen, welche Kupfer enthalten; die Menge desselben aber ist nicht groß. Diese Auflösung wird durch kaustisches Kali gelblich gefällt, und die Flüssigkeit ist alsdann violett; durch Ammoniak wird die Flüssigkeit blau, und ein weißer Niederschlag scheidet sich aus; Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun; Blutlaugensalz giebt einen rothbraunen, phosphorsaures Na-

1) Christison, *Treatise on poisons*, p. 347.

tron einen weißlichen Niederschlag, und Jodkalium bewirkt keine Fällung und keine Färbung; salpetersaurer Baryt giebt einen starken weißen Niederschlag.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das schwefelsaure Kupferoxyd mit der Milch eine in Wasser lösliche und eine unlösliche Verbindung eingeht, und daß die unlösliche Verbindung durch Säuren zersetzt und zum Theil aufgelöst wird, so daß diese Verbindungen nicht als unwirksam zu betrachten, aber weniger geeignet sind, allgemeine Wirkungen zu erzeugen, als die, welche beim Eiweiß abgehandelt sind, weil diese theils für sich, theils durch Säuren aufgelöst werden. Es zeigen diese Versuche ferner, daß das Kupfer in diesen Substanzen nicht mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nachgewiesen werden kann, sondern zuvor die Zerstörung der organischen Substanzen erfordert. Christison <sup>1)</sup> empfiehlt bei Vergiftungen, die verdächtigen Substanzen mit Essigsäure ausziehen und die saure Auflösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag zu glühen und den Rückstand mit Salpetersäure aufzulösen, und dann mit den gewöhnlichen Reagentien auf Kupfer die Auflösung zu behandeln. Diese Methode, welche zur Zeit die beste ist, hat den Nachtheil, daß die Essigsäure nicht alle Kupferverbindungen vollständig auflöst, und daß durch Schwefelwasserstoff nicht aus allen sauren Auflösungen Schwefelkupfer gefällt wird, wie beim Eiweiß gezeigt ist. In allen Fällen daher, welche Genauigkeit erfordern, und bei kleinen Mengen des Kupfersalzes mit vielen thierischen Stoffen, ist die obige Methode allein anwendbar und ausreichend; für Ermittlung des Kupfers dagegen bei acuten Kupfervergiftungen ist Christison's Methode ausreichend, kürzer und daher vorzuziehen, weil hier die Menge des Kupfersalzes sehr groß ist.

1) Christison, *Treatise on poisons*, p. 343.

### Schwefelsaures Kupferoxyd und Blutroth.

Die Auflösung des Blutroths verhält sich gegen schwefelsaures Kupferoxyd ganz äblich dem Eiweifs. Ein Tropfen einer verdünnten Auflösung des Metallsalzes bringt in der rothen Auflösung des Blutroths einen Niederschlag hervor, welcher beim Umschütteln wieder verschwindet. Eine grössere Menge giebt einen braunen Niederschlag, und ein Ueberschufs des Metallsalzes giebt einen in Wasser unlöslichen braungrünlichen Niederschlag, welcher sich in Säuren auflöst. Setzt man zu der blauen Auflösung des Metallsalzes einen Tropfen der Blutrothauflösung, so wird jene grün gefärbt und bleibt klar.

Die wässrige Auflösung des Blutroths, durch einen Ueberschufs der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gefällt, giebt einen voluminösen braungrünlichen Niederschlag, welcher, getrocknet, von schwarzer Farbe ist, und eine grüne Auflösung.

Dieser Niederschlag enthält Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kupferoxyd und organische Bestandtheile. Die genaue Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure u. s. w. hat hier grosse Schwierigkeiten, weil das Auswaschen nicht hinreichend lange fortgesetzt werden kann, indem sich der Niederschlag zum Theil in eine in Wasser lösliche Verbindung zersetzt. 2,18 Grm. dieses Niederschlags geben 0,058 Grm. Schwefelsäure, 0,055 Grm. Kupferoxyd und 0,006 Grm. Eisenoxyd. Der Niederschlag nämlich, welchen man durch kaustisches Kali, nach Zerstörung der organischen Substanzen u. s. w., erhält, ist nicht reines Kupferoxyd, sondern giebt, in Säure aufgelöst, durch Ammoniak eine blaue Auflösung und einige rothbraune Flocken, Eisenoxyd.

Setzt man zu der vom braungrünlichen Niederschlage abfiltrirten grünen Flüssigkeit einen Ueberschufs des Blut-

roths, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher beim Trocknen schwarzbraun wird. 1,022 Grm. dieses Niederschlages geben 0,009 Grm. Schwefelsäure, 0,009 Grm. Eisenoxyd und 0,005 Grm. Kupferoxyd.

Diese Thatsachen geben keinen sichern Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. In dem ersten Niederschlage, zu dessen Bildung ein Ueberschuss des schwefelsauren Kupferoxyds angewendet wurde, ist die Menge der Säure so groß, dass sie mit dem Kupferoxyd ein neutrales Salz bilden würde. Der Niederschlag ferner enthält viel weniger Eisen als das Blutroth (statt 0,011 Grm. nur 0,004 Grm. metallisches Eisen), so dass durch Zusatz des Kupfersalzes der größte Theil des Eisens aus seiner früheren Verbindung ausgeschieden worden ist. Dagegen enthält der zweite Niederschlag mehr Eisen als das Blutroth, und weniger Schwefelsäure, als zur Sättigung beider Metalloxyde hinreicht. Wahrscheinlich ist daher eine der Säuren, welche in den Salzen des Blutroths enthalten ist, mit dem Metalloxyd verbunden. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist schwierig zu erklären, weil sie Gemenge zu seyn scheinen, und ich werde beim Verhalten der Eisensalze gegen Eiweiss und Blutroth, und bei der Untersuchung des Blutroths auf diese Verbindungen zurückkommen. Ich mache nur noch darauf aufmerksam, dass es nach diesen Versuchen sehr wahrscheinlich ist, dass das Blutroth eine Verbindung eines Eisenoxydsalzes mit den organischen Bestandtheilen des Eiweisses ist.

Essigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, in kleiner Menge, lösen den Niederschlag mit brauner Farbe auf; ein Ueberschuss der beiden letzten Säuren giebt keine klare Auflösung. Kaustisches Kali und Ammoniak lösen den Niederschlag mit brauner Farbe. In einer Auflösung des Blutlaugensalzes erfolgt keine Auflösung des Niederschlages; eine braunrothe Substanz bleibt

zurück, und wenn man den Niederschlag in Essigsäure auflöst, so wird durch Blutlaugensalz eine braunrothe Verbindung ausgeschieden. Die Auflösung des phosphorsauren Natrons löst den Niederschlag nicht auf, die Auflösung desselben aber in Essigsäure giebt mit diesem Salze keinen Niederschlag, sondern eine gelbliche Flüssigkeit. Die Auflösung von Jodkalium löst den Niederschlag nicht auf, und die Auflösung desselben in Essigsäure wird durch Jodkalium gelbroth gefällt. Die Auflösung des Niederschlages in Essigsäure wird durch Hydrothionammiak gelb gefällt, durch Schwefelwasserstoff brauner als früher gefärbt, ohne Fällung.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist braun, wenn Blutroth zuvor so lange hinzugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Diese braune Auflösung reagirt neutral, enthält viel Schwefelsäure, und ausserdem Kupferoxyd, Eisen, Alkalien, Erden und organische Bestandtheile. Kaustisches Kali verändert die Flüssigkeit nicht; Ammiak bewirkt einen grünlichen Niederschlag; Blutlaugensalz färbt die Flüssigkeit braunroth; phosphorsaures Natron giebt einen geringen weifslichen Niederschlag, und Jodkalium ebenfalls, aber stärker; Schwefelsäure und Essigsäure bewirken keine sichtbare Veränderung, Oxalsäure aber einen weifslichen Niederschlag; Schwefelwasserstoff erzeugt eine braune Färbung, aber keinen Niederschlag; salpetersaurer Baryt erzeugt einen starken weissen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen folgt, das Blutroth und schwefelsaures Kupferoxyd verschiedene Niederschläge bilden, das beim Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd eine unlösliche Verbindung entsteht, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnisse eines neutralen Salzes enthält, und das sich beim Ueberschuss des Blutroths in der abfiltrirten Flüssigkeit eine grosse Menge Schwefelsäure findet. Diese Versuche zeigen ferner, das

diese ungelöste Verbindung durch mehrere Säuren und Alkalien aufgelöst wird, und das Kupfer in diesem Niederschlage, so wie in der Auflösung, nicht mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln, sondern erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden kann.

**Schwefelsaures Kupferoxyd und Speichelstoff.**

Setzt man zu der Auflösung des Speichelstoffs in Wasser eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so entsteht ein grüner Niederschlag.

Der Niederschlag ist in Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure mit sehr hellgrüner Farbe auflöslich. Oxalsäure zersetzt den Niederschlag und bildet einen starken grünlichweißen Niederschlag.

Die Auflösung des Niederschlags in Essigsäure wird durch kaustisches Kali violett, indem sich weiße Flokken ausscheiden, und durch Ammoniak blau. Blutlaugensalz bildet einen braunrothen Niederschlag, phosphorsaures Natron eine geringe hellgrüne Fällung, und Jodkalium eine gelbe Auflösung mit einem geringen gelben Niederschlage. Schwefelwasserstoff giebt eine braune Fällung, die nach längerem Stehen nur sehr wenig sich färbt und einen geringen Niederschlag bildet. Hydrothionammoniak giebt eine braune Farbe, welche allmähig grün wird, und alsdann einen braunen Niederschlag allmähig absetzt. Salpetersaurer Baryt giebt keinen Niederschlag.

Die abfiltrirte Flüssigkeit ist neutral und von grüner Farbe. Kaustisches Kali, kaustisches Ammoniak, Blutlaugensalz, phosphorsaures Natron und Jodkalium, Schwefelwasserstoff und Hydrothionammoniak, verhalten sich hier eben so, wie gegen die Auflösung des Niederschlags in Essigsäure. Oxalsäure färbt die Flüssigkeit nicht. Salpetersaurer Baryt giebt einen starken weißen Niederschlag.

Es folgt aus diesen Versuchen, das Speichelstoff

und schwefelsaures Kupferoxyd zwei Verbindungen hier eingehen, von denen die eine löslich, die andere unlöslich ist. Beide enthalten Kupferoxyd. Da die unlösliche Verbindung sich in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure löst, so kann das schwefelsaure Kupferoxyd überall, wo Speichelstoff und diese Säuren sich vorfinden, allgemeine Wirkungen hervorbringen, z. B. im Magen, wirkt aber auch ohne diese, da ein Theil an und für sich schon löslich ist. Zur Auffindung des Kupfers, und insbesondere zur Bestimmung der Menge desselben, ist hier, wie in den obigen Verbindungen, zuerst nothwendig, die organischen Bestandtheile zu zerstören, da die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer sich hier ganz anders verhalten, wie gegen einfache Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren.

#### Schwefelsaures Kupferoxyd und Osmazom.

Das Osmazom wurde aus dem Rindfleische durch Kochen, Eindampfen und Behandlung mit absolutem Alkohol erhalten. Die wässrige Auflösung bildet mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds eine hellgrüne Flüssigkeit, ohne Trübung und Niederschlag. Bei längerem Stehen scheidet sich allmählig ein graubrauner Niederschlag in geringer Menge aus, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure u. s. w. auflöst.

Diese hellgrüne Flüssigkeit wird durch kaustisches Kali violett gefärbt, unter Ausscheidung einiger braunlichweißer Flocken allmählig braun, und durch kaustisches Ammoniak heller von Farbe, unter Ausscheidung eines weißlichen flockigen Niederschlages. Die Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure färben die Auflösung hellgelb, die Essigsäure grünlichgelb, und die Oxalsäure verändert die Farbe nicht. Hydrothionammoniak bewirkt eine braunrothe klare Auflösung, welche allmählig grün wird, Schwefelwasserstoff giebt dagegen eine gelbliche Auflösung und einen braunrothen Niederschlag, welcher Kupfer und or-

ganische Bestandtheile enthält. Blutlaugensalz giebt einen voluminösen rottblaunen Niederschlag. Jodkalium färbt bloß die Auflösung dunkler grün, und phosphorsaures Natron blafsgrün.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß die Verbindungen, welche Osmazom und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, in Wasser auflöslich sind, und daß diese Verbindungen sich gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer eigenthümlich verhalten, und sich sowohl von den Kupfersalzen, als auch von den Verbindungen mit Eiweißstoff u. s. w. in dieser Beziehung unterscheiden. Das Kupfer kann in dieser Mischung nur nach Zerstörung der organischen Substanzen nachgewiesen werden.

Im Magen also, und überall, wo Osmazom sich findet, geht das schwefelsaure Kupferoxyd mit demselben lösliche Verbindungen ein, und kann auch ohne freie Säuren allgemeine Wirkungen hervorbringen. Es unterscheidet sich dieses Salz mithin von dem essigsauren Bleioxyde.

#### Schwefelsaures Kupferoxyd und Verdauungsstoff.

Die künstliche sogenannte Verdauungsflüssigkeit durch Digeriren der Schleimhaut des Kälbermagens mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser erhalten, giebt mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds keinen Niederschlag, sondern eine grüne Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit wird durch kaustisches Kali rosenroth gefärbt, unter Ausscheidung von einigen weissen Flocken, durch kaustisches Ammoniak blau und allmählig violett, indem ebenfalls weisse Flocken sich ausscheiden. Blutlaugensalz giebt einen voluminösen Niederschlag von brauner Farbe, Jodkalium ebenfalls von gelbrother Farbe, phosphorsaures Natron eine hellblaue Färbung mit geringer Trübung, welche erst spät einen hellblauen Niederschlag bildet. Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun ohne Niederschlag, Hydrothionammoniak dagegen be-



wirkt einen braunen Niederschlag, welcher Kupfer und zugleich organische Substanzen enthält.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß das schwefelsaure Kupferoxyd mit der Verdauungsflüssigkeit lösliche Verbindungen eingeht, und daß diese, wenn sie im Magen gebildet werden, allgemeine Wirkungen hervorrufen können. Es folgt aus diesen Versuchen ferner, daß das Kupfer in dieser Mischung nicht, wie in dem Kupfersalze, durch die gebräuchlichen Reagentien erkannt werden kann, und daß es immer nur in Verbindung mit organischen Bestandtheilen gefällt wird. Das Kupfer kann man daher nur nach Zerstörung der organischen Substanzen mit Sicherheit erkennen, ausscheiden und der Menge nach bestimmen.

#### Schwefelsaures Kupferoxyd und Leim.

Der reine Leim aus der Hausenblase, dem Fleische, dem Tischlerleim u. s. w. verhält sich ganz gleich. Durch absoluten Alkohol rein dargestellt und in Wasser aufgelöst, giebt dieser Leim mit dem schwefelsauren Kupferoxyd in Wasser lösliche Verbindungen von grüner Farbe, ohne daß sich ein Niederschlag oder eine Trübung bei der Mischung bildet.

Die Auflösung wird durch kaustisches Kali violett, durch kaustisches Ammoniak blau, durch Schwefelwasserstoffgas und Hydrothionammoniak braun, und allmählig grün gefärbt, nicht gefällt, durch Blutlaugensalz rothbraun gefällt, durch Jodkalium braungelb niedergeschlagen, und durch phosphorsaures Natron nicht gefällt.

Der Leim aus den permanenten Knorpeln, das Chondrin <sup>1)</sup>, zeigt einige Verschiedenheiten. Durch 24stündiges Kochen mit Wasser aus den Rippenknorpeln des

1) Ueber die Structur und die chemischen Eigenschaften der thierischen Bestandtheile der Knorpel und Knochen, von J. Müller in Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik, 1836, No. 6.

Menschen dargestellt, und durch absoluten Alkohol aus der wässrigen Auflösung ausgeschieden, bildet er eine weiße zähe Masse, welche, *frisch* gefällt, sich in *kalt*em Wasser auflöst, eben so wie der gewöhnliche Leim, wenn dieser auf dieselbe Weise und frisch bereitet ist. An der Luft getrocknet, wird das Chondrin gelbbraun, quillt in kaltem Wasser auf, löst sich darin auf, aber viel schwerer als vorher, und löst sich leicht in heißem Wasser. Der gewöhnliche getrocknete Leim ist zwar ebenfalls in kaltem Wasser, aber viel weniger löslich. Dieser Leim verhält sich gegen Essigsäure, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid u. s. w. ganz so, wie es von Müller angegeben ist.

Setzt man zu der wässrigen Auflösung des Chondrins sehr wenig schwefelsaures Kupferoxyd, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln wieder auflöst. Setzt man mehr schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Umschütteln nicht auflöst, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwindet, aber nicht durch Essigsäure aufgelöst wird. Setzt man sehr wenig Chondrinauflösung zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln.

Die Menge dieses Niederschlages ist sehr gering, von grüner Farbe, löst sich in Essigsäure nicht, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure, wenn man diese in großer Menge hinzusetzt. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure wird durch kaustisches Kali violett, durch kaustisches Ammoniak blau, durch Jodkalium dunkelgelb, durch Hydrothionammoniak braun und nachher grün gefärbt, aber ohne eine Trübung und ohne einen Niederschlag zu bilden, wenn die Auflösung verdünnt ist.

Die abfiltrirte verdünnte Flüssigkeit ist grünlich von Farbe, wird durch kaustisches Kali violett, durch Ammoniak blau, durch Blutlaugensalz braun, durch Jodkalium hellgelb, durch Schwefelwasserstoff und Hydrothion-

ammoniak braun gefärbt, ohne sich zu trüben oder einen Niederschlag zu bilden. Essigsäure dagegen bewirkt einen weissen Niederschlag.

Da diese beiden Leimarten wahrscheinlich gar nicht im Magen vorkommen, sondern erst durch Kochen aus den Leim gebenden Geweben gebildet werden, so haben obige Thatsachen für die Wirkungen des schwefelsauren Kupferoxyds auf den thierischen Organismus nur Werth, in sofern diese Leimarten als Nahrungsmittel im Magen vorkommen.

#### Schwefelsaures Kupferoxyd und Faserstoff.

Die Versuche über das Verhalten des Faserstoffes haben zu keinen entscheidenden Resultaten geführt.

Der Faserstoff, durch Schlagen des Blutes erhalten, und durch Waschen mit destillirtem Wasser rein dargestellt, wurde in eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gelegt. Es entstand dadurch eine blaulichgrüne Färbung desselben. Durch anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser wurde der Faserstoff wieder fast ganz weifs, blieb nur etwas grünlich. Er verhält sich ganz wie Faserstoff, und durch Reagentien war keine Spur im Kupfer zu finden. Durch kaustisches Kali entsteht keine violette, sondern eine schwach braune Flüssigkeit, und mit Essigsäure im Ueberschufs versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, entsteht kaum eine bemerkbare braune Färbung. Es verbindet sich demnach der Faserstoff im geronnenen Zustande wahrscheinlich nicht mit dem schwefelsauren Kupferoxyde.

Löst man dagegen den Faserstoff in kaustischem Kali auf, und setzt zu der Auflösung schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich zuerst Kupferoxydhydrat aus, und es erfolgt sehr bald eine dunkelviolette Auflösung ohne allen Niederschlag. Auf diese Weise geht also das schwefelsaure Kupferoxyd eine Verbindung mit dem Faserstoff ein, auf ganz ähnliche Weise, wie Eiweifs und kausti-

sches Kali das Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe auflösen. Hier ist es aber nicht erwiesen, daß der Faserstoff durch die Behandlung mit kaustischem Kali keine Veränderung erlitten hat.

**Schwefelsaures Kupferoxyd und Schleim.**

Das Verhalten des Schleims gegen schwefelsaures Kupferoxyd zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

Der Schleim der Nase wurde mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, und dann in eine verdünnte Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds geschüttet. Es erfolgte hier keine sichtbare Veränderung, als nur eine sehr hellblaue Färbung, welche entweder von einer chemischen Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds oder vom Einsaugen desselben herrühren konnte. Der so behandelte Schleim wurde filtrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt eine unbeträchtliche Menge einer organischen Substanz, so daß ein Theil des Schleims durch Einwirkung des schwefelsauren Kupferoxyds eine lösliche Verbindung, welche Kupfer chemisch gebunden enthielt, eingegangen war. Der sorgfältig ausgewaschene Schleim war fast weiß von Farbe und gab beim Verkohlen einen Rückstand, welcher Kupfer enthielt. Den Gehalt an Kupfer erkennt man hierin sehr leicht auf die oben angeführte Weise durch kaustisches Kali, welches eine vollkommene, schwach violett gefärbte Auflösung giebt. Essigsäure löst dagegen diese Verbindung nicht auf, sondern vermehrt die Undurchsichtigkeit. Schwefelsäure und Salzsäure bilden eine opalisirende Auflösung, aus welcher sich allmählig ein weißer Körper absetzt.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß der Schleim, mit einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gemischt, zwei Verbindungen eingeht, von denen die eine sich in Wasser löst, und die andere in Wasser ungelöst bleibt,

und daß diese unlösliche Verbindung sich in Essigsäure nicht auflöst, und mit Salzsäure eine opalisirende Flüssigkeit, keine vollkommene Auflösung giebt.

Im Magen, Darmkanal überhaupt u. s. w. bleibt also das schwefelsaure Kupferoxyd zum Theil in einer ungelösten Verbindung, und kann als solche nicht resorbirt werden.

---

*XI. Vorläufige Bemerkungen über die Bestandtheile des Meerwassers, besonders in Rücksicht auf den Gypsgehalt desselben; von P. A. v. Bonsdorff.*

---

Durch meinen Aufenthalt auf der kleinen Insel Helgoland in der Nordsee im J. 1834 bin ich auf einige Versuche geführt, welche Veranlassung zu einer genaueren Analyse des Meerwassers geben dürften. Für den Augenblick beschränke ich mich auf folgende vorläufige Mittheilung.

Es wird vielleicht bekamt seyn, daß bei Helgoland Versteinerungen von Holzstücken und verschiedenen thierischen Körpern in Menge vorkommen, die aus Schwefelkies bestehen. Man findet diese in einem bituminösen Mergelschiefer, welcher nicht weit von der Insel am Meeresboden, oder an Klippen, die zur Zeit der Ebbe zugänglich sind, vorkommt. Da man aus den versteinerten Holzstücken, welche sehr oft mehr oder weniger von der Kohle des Holzes, oder von dem Holze in einem braunkohleähnlichen Zustande enthalten, ersehen kann, daß der Proceß der Versteinerung noch heut zu Tage immer fortschreitet, so wurde ich veranlaßt, eine Erklärung dieser Umwandlung zu versuchen. Es schien mir dann natürlich oder wenigstens höchst wahrscheinlich, daß

der Schwefelkies durch Zersetzung des Gypses (oder schwefelsaurer Salze überhaupt) im Meerwasser auf die Weise entstehe, daß der Kohlenstoff aus den organischen Körpern sich mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure zu Kohlensäure verbinde, und diese letztere sich mit der Kalkerde (oder der Base irgend eines anderen vorhandenen schwefelsauren Salzes) vereinige, während der frei gewordene Schwefel mit dem in Mergel vorhandenen und durch das Bitumen reducirte Eisen den Schwefelkies bilde, welcher dann an die Stelle des organischen Körpers trete und dessen Form behalte <sup>1)</sup>).

Bei dieser Ansicht war es wesentlich zu wissen, was für ein schwefelsaures Salz, oder was für schwefelsaure Salze sich wirklich im Meerwasser vorfinden. Hiebci schien es mir nun, daß der Gypsgehalt desselben, wenn wir Bouillon-Lagrange's und Vogel's, so wie Laurent's <sup>2)</sup> Analyse des Wassers aus dem Mittelländischen Meere berücksichtigen, — denn an neueren Analysen des Wassers aus dem Atlantischen Ocean fehlt es meines Wissens, — zu unbedeutend sey, um die Quelle der

1) Auf der Versammlung deutscher Naturforscher in Bonn, im J. 1835, habe ich in der Section für Mineralogie und Geologie Gelegenheit genommen, über diese Schwefelkiesbildung bei Helgoland zu sprechen, und meine Ansicht über die Entstehung derselben vorzutragen. Später, und zwar ganz neuerlich, habe ich in einer Abhandlung: *Neue Schwefelkiesbildung*, von J. Nöggerath und G. Bischof (in diesen Ann., Bd. XXXVIII S. 407) die Beschreibung eines ähnlichen Phänomens und eine ähnliche Erklärung desselben gefunden. Durch diese Abhandlung bin ich auch an ältere Beobachtungen und Versuche zur Hervorbringung von Schwefelkies auf künstlichem Wege erinnert worden, die Prof. Bischof früher veröffentlicht hat, die mir aber bei meinem Besuch auf Helgoland i. J. 1834 nicht bekannt waren. Ich denke übrigens künftig ausführlichere Bemerkungen, sowohl über die Bildung als über die Zersetzung dieser Schwefelkies-Versteinerungen, mitzutheilen.

2) Diese Chemiker fanden 0,015 Th. Gyps in 100 Th. Wasser.

genannten Schwefelkiesformationen seyn zu können. Zwar könnte man den Schwefelkies aus einer Zersetzung von schwefelsaurer Bittererde (von der die oben genannten Analysen eine ziemlich bedeutende Menge angeben), oder von schwefelsaurem Natron (falls dieses Salz, wie Marcet <sup>1)</sup> gefunden zu haben glaubt, im Meerwasser befindlich seyn sollte) vielleicht noch leichter herleiten; allein es schien mir doch der Mühe werth, zu untersuchen, ob nicht der Gehalt an Gyps zu gering angegeben, und folglich der an den andern Salzen, nach der gewöhnlichen Methode, wo man das Meerwasser durch Wärme abdampft, unrichtig gefunden worden sey.

Aus diesem Grunde habe ich es für das Zweckmäßigste gehalten, das Meerwasser in gewöhnlicher Temperatur durch trockne Luft in der Evaporationsglocke <sup>2)</sup> über Schwefelsäure abzdampfen. Vom Nordseewasser, welches ich im August 1835 unfern Helgoland bei nordwestlichem Winde <sup>3)</sup> auf Krüge hatte abziehen lassen, wurden demnach 2043,0 Gramm (5 Pfund 8,5 Unzen Medicinal-Gewicht) in der Evaporationsglocke abgedampft, und zwar in einer Schale, welche ungefähr das Drittel von dieser Portion auf einmal aufnehmen konnte. Das Abdampfen dauerte acht bis neun Monate, wo dann der ganze Vorrath auf eine trockne Masse theils wasserhal-

1) Marcet fand in 100 Wasser:

Chlornatrium	2,6660
Schwefelsaures Natron	0,4660
Chlorkalium	0,1232
Chlormagnesium	0,5154
	<hr/>
	3,7646

2) Ann. Bd. XV S. 604.

3) Vielleicht ist die Bemerkung nicht überflüssig, daß in dieser Zeit nordwestliche Stürme geherrscht hatten, so daß man also bei Helgoland das Meerwasser so unvermengt als möglich und frei von einer Beimischung des süßen Wassers der Elbe erhalten mußte.

## XII. Einfluss des Luftdrucks auf den Meeresspiegel.

Bekanntlich hat der schwedische Hydrograph Schulten schon i. J. 1806 an der Ostsee die Beobachtung gemacht, daß die Veränderungen im Wasserstande unverkennbar mit denen des Luftdrucks im Zusammenhange stehen, und zwar so, daß wenn letzterer steigt der erstere sinkt, und umgekehrt <sup>1)</sup>).

Dasselbe hat kürzlich Hr. Daussy im Hafen Lorient (an der Westküste Frankreichs) bestätigt gefunden. Hundert und fünfzig Bestimmungen des mittleren Meeresspiegels (Mittel aus zwei einander folgenden Fluthhöhen und dem dazwischen liegenden Ebbstande) mit den gleichzeitig beobachteten Barometerständen lieferten ihm folgende Beziehung zwischen beiden:

Barometerstand: 0 <sup>m</sup> ,7457	Mittl. Meeresspiegel: 3 <sup>m</sup> ,597
- - 0,7529	- - - 2,926
- - 0,7565	- - - 2,854
- - 0,7605	- - - 2,796
- - 0,7652	- - - 2,257

Den Barometerstand mit  $p$  bezeichnet, stellt er hienach folgende Formel für das mittlere Niveau auf:

$$N = 2^m,823 - 15,5(p - 0^m,76).$$

Um den directen Einfluss der Winde von denen des veränderlichen Luftdrucks zu trennen, macht Hr. D. eine zweite Zusammenstellung, bei der er bloß die bei schwachen Winden beobachteten Barometerstände in Betracht zieht. Diese giebt ihm den Coëfficienten 12,3 statt 15,5; eigentlich sollte er 13,3 seyn, d. h. das spec. Gew. des Meerwassers gegen das des Quecksilbers = 1; frühere Beobachtungen in Brest gaben 14,7. — Was die Winde betrifft, so haben nur die starken und heftigen einen Einfluss auf den Meeresspiegel, und zwar wirken, wegen der Lage von Lorient an einer Westküste, die Nord- und Nordostwinde senkend, und die West- und Südwestwinde hebend auf den Wasserstand. Der Betrag dieser Senkung und Hebung ist drei Zoll. — Noch hat Hr. D. gefunden, daß die Größe der Fluth (des Unterschiedes zwischen dem höchsten und tiefsten Wasserstande) keinen Einfluss hat auf den mittleren Wasserstand (*Ann. de chim. et de phys. T. LXII p. 304*).

1) Gilb. Annal. Bd. XXXVI S. 314.



XIII. *Veränderte Construction des Geothermometers, und Temperaturbestimmungen in dem Bohrschacht zu Pitzpuhl; von G. Magnus.*

Hr. C. v. Wulffen hat auf seinem Gute *Pitzpuhl* bei *Burg*, zwei Meilen von Magdeburg und etwa eben so weit vom rechten Elbufer entfernt, ein Bohrloch getrieben, in der Erwartung einen artesischen Brunnen zu erhalten. Diese Erwartung ist leider nicht in Erfüllung gegangen, wiewohl das Bohrloch die Tiefe von 591' erreicht hat; vielleicht aber ist es nicht ohne Interesse, die Schichtungen kennen zu lernen, welche bei dieser Bohrung sich fanden. Ich führe sie hier so an, wie sie Hr. v. Wulffen mir mitgetheilt hat, und Hr. v. Dechen sie zusammenzustellen die Güte hatte. Es fand sich nämlich bis zur Tiefe

von 7'	sandiger Leimboden	} Diluvial- Formation
- 7' bis 49½'	dunkelblauer Thonmergel	
- 49¼' - 148'	Granit und andere Geschiebe in Sand und Thonmergel	} Tertiäre Bildung. Braunkoh- lengebirge
- 148' - 398'	hell- und dunkelblauer Thon- mergel und Thon mit <i>Schwe- felkies-Nieren</i> , unterbrochen durch ein, Muschel <sup>1)</sup> füh- rendes, Sand- und einige schwache Kalk-Lager.	
- 398' - 471'	weißser und brauner Sand	} muthmafs- lich bunte Sandstein- Formation (Thüringer Flötzge- birge)
- 471' - 491'	dunkelblauer Thonmergel	
- 398' - 471'	<i>rother Thonmergel</i> , mit La- gern von weißem thonigen Kalkstein, dichtem festen Kalkstein, rothem Sand und blauem festen Thonmergel	

1) Die Muscheln waren nicht zu erkennen.

Von 589' war die erbohrte Masse grünlich, und Hr. v. Wulffen hielt dieselbe für grünen Sand, doch war dieser, wegen des Nachfallens aus dem Bohrloche und des Schlammes, nicht mehr mit Bestimmtheit zu erkennen. Der grüne Sand würde es wahrscheinlich machen, daß auch noch alle über ihm befindliche Schichten der Tertiärformation angehörten; doch haben andererseits die erbohrten Proben des rothen Thonmergels so vollständig das Ansehen des Schieferlettens aus dem bunten Sandstein, oder des Mergels aus dem Keuper, daß es keinem Zweifel zu unterliegen scheint, daß derselbe einer dieser Formationen angehört.

Der Bohrpunkt liegt bereits an dem Rande des mit losen Massen bedeckten Tieflandes, aus welchem nur an ganz vereinzeltten Punkten ältere Gebirgsarten hervorragten, und nicht allein aus diesem Grunde sind die Resultate von großem Interesse, sondern auch besonders wegen der eigenthümlichen Beschaffenheit der in einem größeren Zusammenhange sich verbreitenden Gebirgsglieder. Es ist nur nöthig daran zu erinnern, daß der Bohrpunkt nur etwa 2 Meilen, in nordöstlicher Richtung, von der bei Magdeburg vorkommenden Grauwacke und dem auf ihrer Südwestseite angelagerten Rothliegenden sich befindet, um sogleich die Vorstellung hervorzurufen, daß die durchbohrten Schichten dem nordöstlichen Gebänge dieses Grauwacken-Rückens angehören, von welchem kaum sonst Spuren bekannt sind. Zu diesen Spuren ist etwa der Gyps am rechten Obreufer bei Vahldorf, zwischen Althaldensleben und Wollmirstädt, zu rechnen, dessen Beschaffenheit aber auch über die damit verbundenen Schichten kein Licht zu verbreiten im Stande ist <sup>1)</sup>. Er liegt der Grauwacke sehr nahe, und zeigt, daß deren Gränze steil gegen Nordost in die Tiefe setzt; während ihre horizontale Erstreckung gänzlich der in einem so großen

1) Fr. Hoffmann, Beiträge zur Kenntniß der geognostischen Verhältnisse von Norddeutschland, S. 94.

Theile von Deutschland und selbst von Europa herrschenden nordwestlichen Richtung zugehört.

Die südöstliche Fortsetzung des Rothliegenden und der Grauwacke von Magdeburg aus ist gänzlich unterbrochen durch das Elbthal; die mächtig sich gegen Süd erstreckenden losen Massen lassen nichts weiter davon erscheinen.

Das nächste feste Gestein von Pitzpuhl aus in dieser, beinahe südlichen Richtung, ist der Sandstein von Gommern, Plötzky und Pretzin (Fr. Hoffmann, Beiträge zur Kenntniß der geogn. Verb. Norddeutschlands, S. 73), der sich zwar dem auf dem linken Ufer bei Salze vorkommenden bunten Sandstein in seiner Lage am meisten anschließt, aber es seiner Beschaffenheit nach ungewiß läßt, welcher Formation er zugerechnet werden müsse.

Bei so unvollständigen Andeutungen der Schichtenfolge auf dem Nordost-Abhange des Grauwackentrückens von Magdeburg, ist es höchst wichtig und lehrreich, aus den Arbeiten von Hrn. v. Wulffen die wahrscheinliche Verbreitung der Thüringer Flötzreihe unter Diluvium- und Tertiärschichten zu erkennen; und vielleicht findet derselbe einen Ersatz für seine Bemühungen in dem Bewußtseyn, die Kenntniß von den, unter diesem mit Sand bedeckten Lande noch vorhandenen Gebirgsformationen auf diese Weise gefördert zu haben.

Aufgefordert durch Hrn. v. Wulffen, habe ich am 14. Sept. d. J. die Temperatur in dem Bohrloche zu Pitzpuhl untersucht. Ich bediente mich hierzu des für diesen Zweck von mir angegebenen Geothermometers, dessen Beschreibung sich in diesen Annalen, Bd. XXII S. 136, findet, und mittelst dessen ich die Bestimmung der Temperatur in dem zu Rüdersdorf bei Berlin angelegten 880' tiefen Bohrloche unternommen habe, deren Resultate a. a. O., so wie in denselben Annalen, Bd. XXVIII S. 233, mitgetheilt sind. Seit jener Zeit hat

das Instrument noch eine Veränderung erfahren. Die zwar keine wesentliche ist, da sie nur dazu dient, dasselbe auf eine bequemere Art mit Quecksilber zu füllen, durch welche es aber ungleich leichter zu handhaben und selbst für ungetübte Hände anwendbar geworden. Die Röhre des Geothermometers ist nämlich oben offen und in eine feine Spitze ausgezogen. Durch diese Oeffnung wird vor dem Versuche das ganze Instrument mit Quecksilber gefüllt. Wird es alsdann einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt Quecksilber heraus, und wenn hiernach das Thermometer in dieselbe Temperatur mit einem gewöhnlichen Thermometer gebracht wird, so er giebt sich aus dem Unterschiede der Anzeigen beider Thermometer die Temperatur, bis zu der das Geothermometer erwärmt gewesen. Diese einzige Beobachtung, die anzustellen nöthig ist, lässt sich, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, mit großer Genauigkeit und sehr schnell ausführen, indem man beide Instrumente in ein geräumiges Gefäß (etwa einen Eimer) mit Wasser taucht. Nur das Füllen des Instrumentes mit Quecksilber war bisher noch mit Unbequemlichkeiten verbunden; jetzt ist hierzu nichts nöthig, als dasselbe flach hinzulegen. Es ist nämlich um die Oeffnung des Rohrs ein kleines Gefäß von Glas geschmolzen, in dem sich ein wenig Quecksilber befindet, jedoch nur so viel, daß die zur Seite gebogene Spitze des Rohrs stets über die Oberfläche des Quecksilbers hervorragte, so lange sich das Instrument in senkrechter Stellung befindet. Wenn daher in dieser Stellung Quecksilber bei eintretender Erwärmung aus der Spitze austritt, so fällt dies herab, und kann bei Abkühlung des Instrumentes nicht wieder in dasselbe zurücktreten. Wird aber das Instrument geneigt und namentlich in eine horizontale Lage gebracht, so taucht die Spitze in das Quecksilber ein. Um daher das Thermometer vor dem anzustellenden Versuche mit Quecksilber zu füllen, braucht man es nur mit der Hand zu erwärmen, bis

das Quecksilber aus der Spitze herausfließt und das ganze Rohr erfüllt, worauf man es in horizontaler Lage abkühlt, was am leichtesten geschieht, indem man es in ein Gefäß mit kaltem Wasser legt. Zieht sich alsdann durch die Abkühlung das Quecksilber in der Kugel zusammen, so folgt das Quecksilber aus dem, um die Spitze befindlichen Glasgefäß, und das Thermometer bleibt in dieser Lage bei jeder Temperatur ganz mit Quecksilber gefüllt. Wird nun das so bis zur Spitze gefüllte Thermometer in senkrechter Stellung in das Bohrloch hinabgelassen, so nimmt dasselbe die höhere Temperatur an, und es fließt Quecksilber bei der Erwärmung aus. Bei dem Hinaufziehen kühlt sich dasselbe ab, jedoch ohne das Quecksilber wieder durch die Oeffnung der Spitze zurücktritt. Bringt man daher das Thermometer in dieselbe Temperatur mit einem gewöhnlichen Thermometer, so kann man beobachten, welchen Stand bei niedriger Temperatur die Menge von Quecksilber einnimmt, welche bei der höheren Temperatur, der das Thermometer ausgesetzt gewesen, dasselbe ganz erfüllte, woraus sich diese höhere Temperatur leicht bestimmen läßt, wie an dem angeführten Orte gezeigt worden. Es ist für diese Bestimmung gleichgültig, ob die bei der Abkühlung in dem Thermometer befindliche Menge von Quecksilber größer oder geringer als die ursprünglich für die Theilung des Thermometers angewandte Quantität ist, nur wird in dem einen Falle das Thermometer einen höheren, und in dem andern einen niedrigeren Stand haben, als das nach derselben Skale getheilte gewöhnliche Thermometer, mit welchem es in dieselbe Temperatur gebracht wird.

Als die Spitze des Rohrs mit dem kleinen Glasgefäß umgeben wurde, glaubte ich anfangs, das es möglich seyn würde, dies Gefäß zuzuschmelzen, und so den inneren Raum des Thermometers von der äußeren Luft ganz abzuschließen. Als ich indessen das Instrument in einen gläsernen Compressions - Apparat brachte und

einem Drucke von mehreren Atmosphären aussetzte, fand ich, daß das Quecksilber in Folge dieses Druckes stieg. Bei den großen cylinderförmigen Kugeln dieser Thermometer betrug dieses Steigen für den Druck von einer Atmosphäre etwa  $\frac{1}{8}^{\circ}$  R. Offenbar rührte dasselbe davon her, daß das Glas der Thermometerkugel von außen stärker gedrückt wurde, als von innen. Es mußte deshalb dafür gesorgt werden, daß der Druck, den das Instrument erfährt, wenn es unter Wasser hinabgelassen wird, von außen und von innen stets derselbe bleibe. Diefs wurde auf die Weise erreicht, daß oben an das, die Spitze umgebende Glasgefäß ein kurzes Stück eines sehr engen Rohres angeschmolzen wurde, das der Luft freien Zutritt zu dem inneren Theile des Thermometers gestattet, jedoch so eng ist, daß das in dem Glasgefäß befindliche Quecksilber nicht durch dasselbe ausfließen kann. Wird nun das ganze Thermometerrohr durch eine kleine, unten offene Glasglocke bedeckt, so kann, wenn das Instrument senkrecht in Wasser hinabgelassen wird, die Luft unter der Glocke nicht entweichen, sondern sie wird nur zusammengedrückt. Das Wasser steigt in der Glocke zwar in die Höhe, kann indess den oberen Theil derselben nie erreichen, und daher nie bis zu der Oeffnung der feinen Röhre gelangen, da diese sich in dem höchsten Theile der Glocke befindet. Es wird deshalb niemals Wasser durch diese feine Röhre in das, um die Spitze befindliche Gefäß, oder gar in das Thermometer gelangen können.

Wurde das Thermometer, so vorgerichtet, in den Compressions-Apparat gebracht, so stieg es durchaus nicht, selbst wenn es einem Drucke von 18 Atm. ausgesetzt wurde. War indess das enge Rohr, durch welches die Luft unter der Glocke in Verbindung steht mit der im Thermometer befindlichen Luft, sehr eng, so stieg bei rascher Compression das Thermometer einen Augenblick, sank aber gleich darauf wieder auf seinen ursprünglichen Stand.

Stand. Es geht hieraus hervor, daß dies Rohr so eng seyn kann, daß die Luft sich nicht schnell genug durch dasselbe zu bewegen vermag; deshalb muß man, um das Instrument mit beliebiger Schnelligkeit in das Bohrloch hinablassen zu können, Röhren wählen, die nicht zu eng sind; dann aber findet man bei der schnellsten Compression auch nicht die geringste Aenderung im Stande des Thermometers.

Mit dem so vorgerichteten Geothermometer wurden in dem erwähnten Bohrloche folgende Temperaturen gefunden:

bei 150' Tiefe	7°,9 R.
- 200 -	8,3 -
- 250 -	8,8 -
- 300 -	9,4 -
- 350 -	10,05 -
- 400 -	10,5 -
- 457 -	10,95 -

Bis zur Tiefe von 427' war der Bohrschacht ganz mit eisernen Röhren ausgesetzt. Als aber die Beobachtungen angestellt wurden, war der unter den Röhren befindliche Theil schon wieder so weit verschlammt, daß das Thermometer nur bis zu 457' hinabgelassen werden konnte. Die Zunahme der Temperatur ist in diesem Bohrschacht ziemlich regelmäßig 1° R. für jede 100'. Dabei reicht die tiefste Beobachtung mehr als 200' unter die Meeresfläche hinab; denn der Bohrpunkt liegt 111' über dem Nullpunkt des Pegels bei Magdeburg, das selbst etwa in gleicher Höhe über dem Meere mit Berlin liegt, dessen Höhe nach neueren Bestimmungen 108',5 rheinl. über der Ostsee ist <sup>1)</sup>).

Berlin, im December 1836.

1) Diese Annalen, Bd. XXXIX S. 216.

**XIV. Beobachtung am Spinngewebe und Mittel, auf schwingenden Oberflächen die diesen parallelen Bewegungen sichtbar zu machen. Aus einem Schreiben des Hrn. F. Strehlke an den Herausgeber.**

— **I**m Sommer 1835 habe ich bemerkt, daß an bethauten Spinnweben der Kreuzspinne die Radien des Gewebes niemals Thautropfen zeigen, während die schlaffer gespannten Querfäden reichlich damit in regelmäßigen Zwischenräumen bedeckt sind. Diese Tropfen bestehen aber nicht, wie man erwarten sollte, aus bloßem atmosphärischen Wasser, sondern aus einer Verbindung desselben mit der klebrigen Flüssigkeit, woraus jene Querfäden bereitet sind. Uebergießt man ein Spinnweb im Sonnenschein mit Wasser, so verbindet sich jene Feuchtigkeit sogleich mit dem anhaftenden Wasser, und schon nach einigen Minuten sind ganze Stellen des Gewebes mit einem zarten, nicht überall gleich durchsichtigen Häutchen bedeckt. Man kann die durch den Niederschlag des atmosphärischen Wasserdampfs auf den Spinnweben gebildeten Tropfen leicht in Fäden ausziehen, und ich habe mir auf diese Weise in das Ocular eines Fernrohrs Fäden eingezogen, die bis jetzt, so viel sich bemerken läßt, keine Veränderung erlitten haben.

Eine zweite Bemerkung, schon im Jahre 1835 gemacht, welche ich Ihrer gütigen Berücksichtigung empfehle, betrifft ein Mittel, die Richtung der Bewegung sichtbar zu machen, welche auf schwingenden Oberflächen der Oberfläche selbst parallel geht. Bei dem Aufstreuen von Sand oder Lycopodium gehen diese bewegten Körper zu schnell an die ruhenden Stellen, als daß das Auge Zeit hätte, den Verlauf der Erscheinung zu verfolgen. Das



folgende einfache Mittel gestattet, die Bewegung der schwingenden Fläche an einer bestimmten Stelle längere Zeit hindurch zu beobachten. Man bringt zu diesem Ende Lycopodium auf eine Wasseroberfläche, am besten, indem man die durchlöchernte Büchse, welche dasselbe enthält, mit einem feinen Gewebe überbindet, doch darf die Wasseroberfläche nur so überstäubt werden, daß das Lycopodium überall eine wenig zusammenhängende Fläche darstellt. Darauf taucht man eine Schreibfeder oder eine dünne Thermometerröhre in das Wasser und bringt damit Tropfen hervor an den Stellen der Körper, deren Bewegung beim Tönen untersucht werden soll. Sobald die Vibrationen beginnen, zeigen sich lebhaftere Bewegungen in den halbkugelförmigen Erhöhungen, welche die Wassertropfen auf den schwingenden Flächen bilden. Ist die Erregung nicht gar zu mächtig, so zerfällt die Bewegung der Tropfen in zwei Wirbel, von der Form Fig. 12 Taf. I. Die Scheidegränze  $AB$  der beiden Wirbel zeigt die Richtung der an dieser Stelle parallel zur Oberfläche gehenden Bewegung an. Ist nun  $CD$  eine bei der Vibration der Oberfläche in Ruhe bleibende Linie, welche sich durch aufgestreuten Sand sichtbar machen läßt, so ist die Bewegung zweier Tropfen zu beiden verschiedenen Seiten der Linie  $CD$  durch Fig. 13 Taf. I angedeutet. Bringt man noch Sand auf die schwingende Fläche, so tritt er sogleich in die Tropfen hinein, aber die stärkste Tonerregung kann ihn nicht aus derselben herausführen. Immer bleiben die Sandanhäufungen im Innern des Tropfens, aber die Lage, obgleich immer in der Richtung der Trennungslinie der beiden Wirbel, ist in Beziehung auf den Mittelpunkt des Tropfens verschieden, je nach der Entfernung, welche der Tropfen selbst von dem Punkte der stärksten Erschütterung hat. In der Nähe dieses Punktes bleibt der Sand in der Mitte des Tropfens, in der Nähe der ruhenden Linien der schwingenden Flächen liegt er auf der Seite, welche die-

sen Linien am nächsten ist. In den Zwischenlagen liegt die Sandanhäufung zwischen dem Mittelpunkte des Tropfens und dem Rande desselben. Auf den dünnsten Blättchen von Papier, Glimmer u. s. w. kann man noch jene Wirbel bemerken, wenn man jene Blättchen mit den schwingenden Körpern verbindet. So lange die Intensität der Schwingung nicht über eine gewisse Gränze hinausgeht, zeigen sich nur zwei Wirbel; wird diese Gränze überschritten, so zerfällt die Bewegung in eine größere Anzahl kleinerer Wirbel, welche den Wellensystemen vorausgehen, womit zuletzt die Oberfläche des Tropfens sich bedeckt. Bringt man einen solchen mit *Lycopodium* bedeckten Wassertropfen über eine Klaviersaite, so daß diese davon umhüllt wird, oder auch zwischen zwei Saiten, so kommt der Tropfen beim Anschlagen der Saite sogleich in eine Rotationsbewegung, wobei die Pole in der Axe der Saite liegen, im Aequator erfolgt eine sehr lebhaftere Drehung des *Lycopodiums*. An jeder Stelle der Saite, wohin der Tropfen gebracht wird, läßt sich die Richtung des Anschlags an die Saite durch einen plötzlich, im Augenblicke des Anschlags sichtbaren Auswuchs auf dem Tropfen erkennen, und man kann auf diese Weise wohl zu der Vermuthung geführt werden, daß sowohl hier als bei gestrichenen Saiten eine drehende Bewegung regelmäßig die Saite durchläuft.

---

XV. *Ueber ein aus fossilen Infusorien bestehendes, 1832 zu Brot gebackenes Bergmehl von den Gränzen Lapplands in Schweden; von C. G. Ehrenberg.*

(Aus den Berichten der K. preuss. Academie der Wissenschaften.)

---

Die an Hrn. Berzelius gesandten Proben der fossilen Infusorien haben Hrn. Prof. Retzius in Stockholm, ei-

nem Schreiben von ihm zufolge, veranlaßt, die mehrlar-tige Erde mikroskopisch zu untersuchen, welche 1832 im Kirchspiele Degernä, an den Gränzen Lapplands, wäh-rend des unglücklichen Mißwachses jener Jahre, mit an-derem Mehle und Baumrinde vermischt, zu Brot verbak-ken worden war, und welche Hr. Berzelius analysirt und als mit organischen Bestandtheilen vermischte Kie-selerde erkannt hatte. (S. Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX S. 261.) Herr Professor Retzius hat auch dieses Bergmehl als aus bis 19 verschiedenen Formen von Infusionstierchen bestehend erkannt, und die von ihm entworfenen Zeichnungen, zur genaueren Vergleichung mit den anderwärts bekannten fossilen und lebenden Formen, sammt einer Probe des Mehls Hrn. E. zugesendet. Die geschehene Vergleichung der Formen selbst hat nun er-kennen lassen, daß jenes Bergmehl aus Schweden ein ganz besonderes Interesse darin darbiete, daß es bei wei-tem reicher an *ausgezeichneten*, bisher ganz unbekann-ten organischen Formen ist, als das ihm sonst sehr äh-nliche, sehr formenreiche von Santafiora, oder als irgend einer der bekannten Kieselgubre. Es haben sich darin 24 verschiedene, nicht bloß Formen, sondern Arten von Organismen beobachten lassen. Bei weitem die Mehr-zahl und die Hauptmasse sind Infusorien-Panzer aus der Familie der Bacillarien; äußerst sparsam sind dabei Schwammnadeln von *Spongien* oder *Spongillen*, den überall fossil vorkommenden und denen der lebenden *Spongilla lacustris* ganz ähnlich, endlich liegen dazwi-schen nicht gar selten offenbare Pollenkörner einer Pinus-Art. Von den 22 fossilen Bacillarien-Infusorien sind etwa 3 bis 5 den jetzt lebenden bekannten so völlig äh-nlich, daß sie vorläufig dafür angesehen werden müssen, diese sind: 1) *Navicula viridis*, 2) *Nav. gracilis*, 3) *Gom-phonema acuminatum*, vielleicht auch 4) *Navicula phoe-niceateron* und 5) *Bacillaria vulgaris*? Formen, wel-che theils in allen Kieselgubren vorkommen, theils, wie

No. 3, nur im Bergmehl von Santafiora, oder wie No. 4 in dem von Isle de France, die auch alle bei Berlin lebend gefunden waren. Von nur fossilen, schon bekannten Formen ist die ausgezeichnete, einem Schnellrädchen ähnliche, 6) *Navicula Follis* des Casseler Polirschiefers, vorhanden. Alle übrigen 16 sind nie gesehene, meist höchst auffallende und ausgezeichnete Formen, deren Namenverzeichnis folgendes ist: 1) *Eunotia* (*év vāros*) (eine neue Gattung der Bacillarien, wozu aus den früher bekannten Arten von *Navicula* nun *Nav. turgida*, *Zebra* und einige andere auch gehören, und welche durch eine flache und eine convexe Seite, so wie eine andere Stellung der Panzeröffnungen ausgezeichnet ist) mit neuen Arten, deren convexe Rückseite, wie bei keiner bekannten Form, meist tief gezahnt, ist: 7) *Eunotia Serra* mit 13 Zähnen, 8) *E. Diadema* mit 6 Zähnen, 9) *E. Pentodon* mit 5 Zähnen, 10) *E. Troidon* mit 3 Zähnen, 11) *E. Diodon* mit 2 Zähnen, 12) *E. Arcus* mit einfach gewölbtem, flach einzahnigem Rücken, der *N. turgida* ähnlich, 13) *E. Faba* mit zahlosem, einfach gewölbtem Rücken. Ferner fanden sich drei gestreifte neue *Naviculae*: 14) *N. suecica*, der *N. striatula* ähnlich, 15) *N. dicephala*, der *N. platystoma* ähnlich, 16) *N. macilenta*, der *N. viridis* ähnlich, schmaler, enger gestreift; und eine glatte neue *Navicula*: 17) *N. trinodis*, der langgestreiften *N. Follis* ähnlich. Es fanden sich ferner: 18) *Fragilaria pectinalis*, doch könnte es auch *Bacillaria vulgaris*? seyn, 19) *Synedra*? *Hemicyclus*, 20) *Cocconema*? *Fusidium*, 21) *Achnanthes*? *inaequalis*, 22) *Cocconeis*? eine unbestimmbare Art. *Navicula gracilis*, sammt den übrigen *Naviculis*, bilden die Hauptmasse.

Eine besondere Bemerkung verdienen noch die Pollenkörner der Fichten. Sie scheinen zufällig in der neuesten Zeit in das Bergmehl eingemengt zu seyn; allein es haben sich sehr ähnliche Körper neuerlich auch in Feuersteinen von Delitzsch gefunden, die sich jedoch schon

als wahrscheinlich *Polythalamien* angehörige ganze Formen oder Fragmente zu erkennen gegeben haben. — Die Erde selbst wurde sammt den Skizzen der Gestalten vorgelegt. Alle von Hrn. Retzius sauber gezeichnete Formen waren, bis auf eine, im Mehle selbst wieder gefunden, und noch einige mehr; wie es denn sehr wahrscheinlich ward, daß eine fortgesetzte Untersuchung noch mehr Formen liefern werde.

XVI. *Bemerkung über astatiche Magnetnadeln;*  
*von F. Minding.*

Es sey (Fig. 14 Taf. I)  $AB$  eine starre Linie, an deren Endpunkten zwei in einer Ebene befindliche nicht parallele Kräfte  $AC=P$ ,  $BD=Q$  angebracht sind. Man verlängere die Richtungen derselben bis zu ihrem Durchschnitte  $E$ , lege durch die Punkte  $A$ ,  $B$ ,  $E$  einen Kreis, ziehe aus  $E$  die Resultante der beiden Kräfte, welche den Kreis in  $M$  zum zweiten Male trifft, so ist Folgendes leicht einzusehen: Werden die Kräfte  $P$  und  $Q$ , in ihrer Ebene, um ihre Angriffspunkte  $A$  und  $B$  so gedreht, daß ihre gegenseitige Neigung  $AEB$  ungeändert bleibt, so bleibt auch die Resultante der Gröfse nach ungeändert, und geht beständig durch den nämlichen Punkt  $M$ .

Dieser Punkt  $M$  heiße der Mittelpunkt der beiden Kräfte  $P$  und  $Q$ . Sind dieselben einander parallel, aber nicht gerade gleich und entgegengesetzt, so wird er der Schwerpunkt.

Es ist leicht, diesen Satz auf beliebig viele Kräfte in einer Ebene auszudehnen; übrigens aber ist derselbe nur ein sehr beschränkter Fall anderer Sätze über Systeme von Kräften im Raume, welche ich im 14ten und

15ten Bande des Crelle'schen Journals für Mathematik bekannt gemacht habe, und von denen ich in einem bald herauszugebenden Handbuch der theoretischen Mechanik eine wesentlich vereinfachte Darstellung zu liefern gedenke.

Wird ferner der Punkt  $M$  als fest und mit  $A$  und  $B$  fest verbunden gedacht, so kann man das Dreieck  $AMB$ , in seiner Ebene, um  $M$  beliebig drehen, ohne das Gleichgewicht zu stören, vorausgesetzt, daß die Kräfte  $P$  und  $Q$  nach Richtung und Intensität ungeändert, an ihren Angriffspunkten  $A$  und  $B$  haften.

Nun sey (Fig. 15 Taf. I)  $AB$  die durch den Schwerpunkt  $S$  gehende Längsaxe einer Magnetnadel,  $GH$  die Richtung des Magnetismus, in welche die Axe  $AB$  tritt, sobald die Nadel der Einwirkung der magnetischen Kraft frei überlassen wird. Man denke sich die Nadel in der durch  $GH$  gehenden Verticalebene von der Lage  $GH$  aus um einen beliebigen Winkel  $GSA = \alpha$  gedreht, so wird die Einwirkung des Magnetismus auf dieselbe dargestellt durch zwei gleiche und entgegengesetzte, in den Endpunkten  $A$  und  $B$  angebrachte, der Richtung  $GH$  parallele Kräfte, welche zusammen ein Kräftepaar bilden. Bezeichnet man die Intensität jeder dieser Kräfte mit  $m$ , und setzt  $AB = l$ , so ist  $ml \sin \alpha$  das Moment dieses Kräftepaares. Es wirkt aber zugleich auf die Nadel ihr eigenes Gewicht  $P$ , in dem Schwerpunkte  $S$  angebracht, und das vorliegende System von Kräften hat offenbar einen Mittelpunkt  $M$ . Wird demnach die Nadel an einer horizontalen, auf der Richtung  $GH$  senkrechten, durch  $M$  gehenden Axe befestigt, so bleibt sie im Gleichgewicht, wie sie auch um diese Axe gedreht werde; in so fern nämlich die Richtung und Intensität des Magnetismus, wenigstens während einer gewissen Zeit, als unveränderlich betrachtet werden.

Setzt man den Abstand  $SM = a$ , seine Neigung gegen die Axe  $AB$ , d. i.  $\angle MSA = i$ , und ist  $SP$  die

Verticale, so ist offenbar auch  $\angle GSP = i$ ; denn wenn die Axe  $AB$  in die Richtung des Magnetismus ( $GH$ ) tritt, wie bei einer Inclinations-Nadel der Fall ist, so ist nothwendig  $SM$  vertical, folglich ist  $\angle GSA = MSP = \alpha$ , und mithin das Moment des Gewichtes  $P$  der Nadel in Bezug auf  $M$  gleich  $aP \sin \alpha$ . Zum Gleichgewicht wird erfordert, daß dieses Moment dem Moment des magnetischen Paares gleich sey, also  $aP \sin \alpha = ml \sin \alpha$ , oder  $aP = ml$ ; mithin ist das Gleichgewicht um den Punkt  $M$  unabhängig von der Richtung der Nadel, in der angegebenen Verticalebene; wie behauptet wurde.

Wenn es möglich wäre, den Punkt  $M$  durch Versuche zu finden und seinen Abstand  $a$  vom Schwerpunkte zu messen, so ergäbe sich daraus sofort die absolute Intensität des auf die Nadel einwirkenden magnetischen Kräftepaares, in seinem Maximum (d. i.  $ml$ ).

Will man die Lage des Mittelpunktes für eine beliebige Ebene finden, welche gegen die Richtung des Magnetismus unter dem Winkel  $\gamma$  und gegen die Verticale unter dem Winkel  $\varepsilon$  geneigt ist, so darf man statt  $m$  und  $P$  nur ihre in dieser Ebene wirkenden Componenten  $m \cos \gamma$  und  $P \cos \varepsilon$  in Rechnung bringen, wodurch der Abstand  $a'$  des gesuchten Mittelpunktes vom Schwerpunkte vermittelt der Gleichung  $a' P \cos \varepsilon = m l \cos \gamma$  erhalten wird.

Ich gebe das Vorstehende nur als eine theoretische Bemerkung, ohne Rücksicht auf practische Anwendung.

---

XVII. *Ueber die Zusammensetzung des Berthierits von Bräunsdorf bei Freiberg;  
von C. Rammelsberg in Berlin.*

---

**B**ekanntlich entdeckte Berthier vor mehreren Jahren bei Chazelles in der Auvergne ein dem gewöhnlichen

Grünpfeiferglanzerz sehr ähnliches Fossil, welches, seiner Untersuchung zufolge, sich als eine Verbindung von 3 Atomen Eisensulfuret mit 2 Atomen Schwefelantimon ( $\text{Fe}^3\text{Sb}^2$ ) betrachten läßt, und dem von Haidinger der Name Berthierit beigelegt wurde <sup>1)</sup>. Später hat Berthier zwei neue Varietäten desselben beschrieben, deren eine, von der Grube Martouret in der Auvergne, 3 Atome Schwefeleisen gegen 4 Atome Schwefelantimon ( $\text{Fe}^3\text{Sb}^4$ ), die andere, von Anglar im Dep. de la Creuse, nur 1 Atom von jedem der beiden Schwefelmetalle enthalten soll <sup>2)</sup>.

Breithaupt hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß ein mit dem Berthierit übereinstimmendes Fossil auf der Grube »Neue Hoffnung Gottes« zu Bräunsdorf bei Freiberg vorgekommen sey <sup>3)</sup>. Ich habe dieses Mineral, welches stets mit Quarz innig gemengt erscheint, untersucht, und gefunden, daß es in seiner Zusammensetzung mit dem Berthierit von Anglar übereinstimmt.

Außer einer gewissen Menge Zink, die auch dem französischen Minerale nicht fehlt, enthält das unsrige etwas Mangan, was sich mittelst Soda vor dem Löthrohr leicht entdecken läßt.

Bei der Analyse wurde das gepülverte Mineral in Königswasser aufgelöst, wobei der eingemengte Quarz zurückblieb. Der ausgesonderte Schwefel wurde von der Flüssigkeit getrennt; diese mit Chlorbaryum zur Abscheidung der gebildeten Schwefelsäure versetzt, und, nach Entfernung des Barytüberschusses mittelst Schwefelsäure, das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Der Schwefelgehalt des getrock-

1) Diese Annalen. Bd. XI S. 478.

2) Ibid. Bd. XXIX S. 458.

3) Erdm. und Schweigger-Seidel's Journal für pract. Chemic, Bd. IV S. 279.



neten und gewogenen Niederschlags wurde, durch Oxydation desselben, mit Königswasser u. s. w. ermittelt, und die Quantität des Antimons dadurch indirect gefunden. Eisen, Zink und Mangan wurden aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, durch Ammoniumsulfhydrat gefällt, in Königswasser aufgelöst, und aus der mit Ammoniak genau gesättigten Auflösung das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak entfernt, worauf Zink und Mangan wiederum in Schwefelmetalle, hierauf in schwefelsaure Salze verwandelt und durch kaustisches Kali (annähernd) getrennt wurden.

## I.

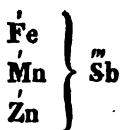
Antimon	54,338	nimmt auf:	Schwefel	20,520	=	75,358	<sup>'''</sup> Sb
Eisen	11,965	-	-	-		7,096	= 19,061 Fe
Mangan	0,456	-	-	-		0,265	= 0,721 Mn
Zink	Spuren						
Schwefel	30,575					27,881	95,140.
							<u>97,834.</u>

## II.

Antimon	54,700	nimmt auf:	Schwefel	20,468	=	75,168	<sup>'''</sup> Sb
Eisen	11,432	-	-	-		6,780	= 18,212 Fe
Mangan	2,544	-	-	-		1,479	= 4,023 Mn
Zink	0,737	-	-	-		0,367	= 1,104 Zn
Schwefel	31,326					29,094	98,507.
							<u>100,739.</u>

In einem dritten Versuch ergaben sich 12,348 Proc. Eisen.

Betrachtet man Zink und Mangan als das Eisen zum Theil ersetzend, so sieht man, daß die Schwefelmengen, welche diese Metalle zur Bildung der angegebenen Schwefelungsstufen bedürfen, sich zu der im Schwefelantimon befindlichen fast wie 1 : 3 verhalten, und es geht daraus die Formel



hervor. Berechnet man dieselbe so, daß Zink und Mangan wegfallen ( $\overset{\cdot}{\text{Fe}} \overset{m}{\text{Sb}}$ ), so erhält man in 100 Theilen:

Antimon	58,507 = 2 At.
Eisen	12,305 = 1 -
Schwefel	29,188 = 4 -
	100.

Der Berthierit von Bräunsdorf ist folglich mit dem von Anglar identisch.

### XVIII. *Klima von Griechenland. Mittheilung des Kapitain Peytier an die Pariser Academie.*

(*Compt. rend.* 1837, T. I p. 21.)

Das Klima von Griechenland ist mild und veränderlich. Die Winter, in der Regel gelind, verstreichen nicht selten ohne Frost. In den drei Wintern von 1828 bis 1831, von denen Hr. P. den ersten in Korinth, die beiden andern in Nauplia zubrachte, sah er das Thermometer kaum auf 0° fallen und nur Reif erscheinen. Im ersten dieser Winter blieb jedoch zu Korinth der Schnee einige Tage liegen. Dagegen waren die drei Winter 1833 bis 1836, welche Hr. P. in Athen verlebte, strenger; das Thermometer fiel auf —3° bis 4° C., und im letzten dieser Winter hielt sich der Schnee einige Tage in der Stadt. Hienach könnte man glauben, das Klima von Athen sey weniger mild als das von Korinth; allein, dagegen ist zu bemerken, daß die Athenienser diese drei Winter für ungewöhnliche hielten, und sagten, die Baiern

bätten ihnen die Kälte mitgebracht. In gewöhnlichen Wintern fällt das Thermometer selten unter  $0^{\circ}$ , und die größten Kälten sind  $-3^{\circ}$  bis  $-4^{\circ}$  C.

Sehr selten sieht man Schnee in den tieferen Ebenen; Hr. P. begegnete es nur zwei Mal in sechs Wintern. Allein auf den Bergen von 2000 bis 2500 Metern Höhe beginnt es gewöhnlich im October zu schneien. Dieser erste Schnee schmilzt jedoch, und insgemein bedecken sich die hohen Berge erst in der letzten Hälfte des Novembers mit Schnee. Im März schneit es in der Regel zuletzt, zuweilen jedoch noch im April. Ewigen Schnee giebt es auf den hohen Gebirgen Griechenlands nicht; im Sommer schmilzt er gänzlich.

Im Sommer ist die Hitze ziemlich anhaltend; sie steigt jedes Jahr im Maximo auf  $40^{\circ}$  C. (1828 in Nauplia auf  $40^{\circ},5$ ; 1833 in Athen auf  $40^{\circ},6$ ). Allein die Hitze tritt nur ein oder zwei Mal im Jahre ein, und nicht einmal alle Jahre. Indefs ist es nicht selten, die Temperatur im Juli und August bei Tage über  $30^{\circ}$  C. steigen zu sehen. Da die Nächte in diesen beiden Monaten nicht kühl sind und fast nie erfrischender Regen fällt, so würde die Hitze drückend seyn, wenn nicht fast täglich gegen Mittag ein Meereswind sich erhöbe und die Luft so abkühlte, das man zuweilen des Morgens zwischen 7 und 8 Uhr am meisten an Hitze leidet.

Dreijährige Beobachtungen (1833 bis 1835) der täglichen Maxima und Minima gaben für die mittlere Jahres-Temperatur von Athen:  $15^{\circ},57$ ;  $15^{\circ},77$ ,  $15^{\circ},15$  oder das Gesamtmittel:  $=15^{\circ},5$  C., noch ein wenig zu klein, wie Hr. P. meint.

Die Zahl der Regentage war: 86; 93 und 83, im Mittel  $=87$ .

Im Sommer regnet es fast nie. Vom 1. Mai bis zum 1. Oct. herrscht eine außerordentliche Trockenheit; Juli und August verstreichen oft ohne einen einzigen Regentag. Die Regen fallen im Herbst, im Winter und Früh-

ling <sup>1)</sup>), besonders stark gegen das Ende des Herbsts und den Anfang des Winters, so daß sie zuweilen die, freilich schlecht gebauten, Häuser umstürzen. December und Februar sind gewöhnlich die beiden schlechtesten Monate im Jahre; der Januar ist dagegen oft ziemlich schön.

Die Stadt Livadia, am Nord-Abhänge des Helicon, gilt für einen Ort, wo es häufig regnet. Hr. P. selbst fand dies bestätigt, wiewohl er dort im Mai 1834 eine Procession zur Erlangung von Regen halten sah. Auch regnet es zu Theben häufiger als in Attica, ohne Zweifel weil Attica durch die Bergkette des Kithäron und Parnes vor den vom Parnas und den Bergen auf Euboea kommenden Wolken geschützt wird, und weil diese Wolken, auch aufgefangen durch die den Messapios mit dem Oeta verbindenden Kette, in Böotien zurückgehalten werden, und oft Regen zu Theben und zu Livadia veranlassen <sup>2)</sup>).

Es regnet auch oft im nördlichen Theil von Euboea, in der Umgegend der Dörfer Mendudi und Achmet-Aga, am Nordabhänge der Kette, welche den Delphi mit den Bergen Kandili verbindet. Man gewahrt, daß diese Kette die von Nordosten kommenden Wolken auffängt, und daß es oft im Norden dieser Kette regnet, wenn es im Süden derselben heiter ist. Man bemerkt auch, daß der Schnee auf den erwähnten Bergen länger liegen bleibt als auf gleich hohen Bergen des Festlandes. So behält der 1745 Met. hohe Delphi seinen Schnee länger als der Parnas, obwohl seine Höhe = 2459 Met. <sup>3)</sup>). Es scheint auch, als regne es häufiger in Morea als in Attica.

Im Sommer sind Gewitter selten, ausgenommen in den hohen Gebirgen; erst zu Ende des Herbstes oder zu Anfange des Winters kommen die heftigen Gewitter

1) S. Annalen, Bd. XXXVIII S. 253.

2) Vergl. die Karte auf Taf. II Bd. XXXVIII.

3) S. Annalen, Bd. XXXIX S. 587.

mit starkem Regen. Im Ganzen sind aber Gewitter nicht häufig in Griechenland; auch der Hagel ist selten.

Wolken giebt es in der schönen Jahreszeit wenig; so ist ein ganzer Monat ohne Wolken nicht ungewöhnlich, ausgenommen in den hohen Gebirgen, wo sie jedoch auch seltener sind als in den Gebirgen Frankreichs. So bemerkt man, daß der St. Elias d'Oro und der Delpi, die beiden merkwürdigsten Berge von Euboea, fast beständig in Wolken eingehüllt sind.

In den Städten am Meere bemerkt man meistens in der Nacht schwache Landwinde, welche die Seefahrer benutzen, um unter Seegel zu gehen; dagegen tritt gegen 9, 10 oder 11 Uhr Morgens ein Meerwind ein, der oft ziemlich stark ist, und die Sommerhitze erträglich macht.

In gewissen Meeresbuchten beobachtet man auch Periodicitäten im Winde; im Golf von Lepanto herrschen oft so sehr starke Winde gegen die Schlösser, wo der Golf schmal ist. Diese Winde verweilen manchmal mehre Tage lang an einer und derselben Seite, und mit solcher Stärke, daß die Schiffe nicht wagen dürfen, die Meerenge zu befahren.

Während des Sommers sind die nördlichen und östlichen Winde häufig; sie halten zuweilen 14 Tage oder einen ganzen Monat an, sind sehr heiß und scheinen Krankheiten zu erzeugen. Mit einem solchen anhaltenden Nordwinde ist die Art von Epidemie gekommen, welche 1835 in Athen herrschte; die Südwinde dagegen sind erfrischend und gesund.

XIX. *Ueber den angeblich auf die Kirche Monte Oliveto in Florenz herabgefallenen Meteorstein; von Benzenberg.*

Man erinnert sich noch wohl, daß am Ende des vorigen Jahres die meisten Zeitungen die Nachricht hatten, daß den 18. Sept. ein Feuermeteor auf die Kirche Monte Oliveto in Florenz gefallen sey, welches das 300 Pfund schwere Kreuz von dem Thurme derselben weggeschleudert hätte, und das auf ein Feld niedergefallen sey.

Auch wird man sich wohl meiner Anfrage erinnern <sup>1)</sup>, wo man die Nachricht eigentlich aus der Quelle bekommen könne, da sie fast in allen Zeitungen stände.

Ein Freund in Iserlohn, der in Florenz Geschäftsverbindungen hat, schrieb nach Florenz, und erhielt zur Antwort: »daß den 12. Sept. v. J. Morgens 10 Uhr ein Gewitter sey über die Stadt gezogen, welches sich auf den Thurm der Kirche Monte Oliveto entladen habe, und das Kreuz von demselben auf ein nabes Feld geschleudert hätte.«

Dies war also die erste Quelle. Die andere Quelle war folgende:

Ein Freund in Berlin schrieb mir: daß diese Nachricht in der Florentiner Zeitung stände. Ich schrieb also nach Florenz an den Herausgeber der dasigen Zeitung, und bat um Nachricht, wie sich die Sache eigentlich verhielt.

Unterm 12. Januar d. J. bekam ich ein Schreiben aus Florenz, von Hrn. Giov. Pedani, Herausgeber der dasigen Zeitung, welcher mir schrieb: daß nicht die Florenzer Zeitung, sondern die Zeitung von Genua dieses gehabt hätte, und daß kein Meteorstein, sondern ein Wetterstrahl auf die Kirche Monte Oliveto gefallen sey, der das Kreuz heruntergerissen und auf ein nabes Feld geworfen hätte.

Also kein Meteorstein, sondern ein Gewitter hat auf der Kirche Monte Oliveto so großen Schaden angerichtet.

1) S. Ann. Bd. XXXIX S. 223, bei welcher Gelegenheit ich mir schon erlaubte vermuthungsweise auszusprechen, was hier bestätigt wird.

---

**I. Geognostische und physikalische Beobachtungen über die Vulkane des Hochlandes von Quito; von Alexander von Humboldt.**

(Vorgelesen in der Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Berlin am 9. Febr. 1837.)

---

**Erste Abhandlung.**

**W**enn Vulkanismus im weitesten Sinne des Worts alle Erscheinungen bezeichnet, die von der Reaction des Inneren flüssig gebliebenen Theils eines Planeten gegen seine oxydirte und durch Wärmestrahlung erhärtete Oberfläche abhängen, so können wohl nur wenige Gegenden der Erde das Schauspiel von dem mannichfaltigsten Zusammenwirken vulkanischer Kräfte in einem gleichgroßen Maasstabe darbieten, als das Hochland von Quito. Was bei einem achtmonatlichen Aufenthalte in dieser Gegend ich von Messungen und mir wahrscheinlichen Resultaten gesammelt, ist in mehreren Theilen meines Amerikanischen Reisewerks zerstreut, vorzüglich in dem geognostischen und barometrischen Nivellement der Andeskette, in dem Buche über Schichtung und Lagerung der Gebirgsarten, und in einer Abhandlung: *Esquisse d'un Tableau géologique de l'Amérique méridionale au nord de la Rivière des Amazones*. Die einzelnen topographischen Beschreibungen der Vulkane, gleichsam Monographien derselben, sind noch ungedruckt geblieben. Geognostische Beschreibungen einzelner Erdräume beruhen aber auf zwei ganz verschiedenen Fundamenten, von welchen die einen abhängig von der Zeit, von dem jedesmaligen Zustande unseres fortschreitenden physikalischen und mineralogischen Wissens, die anderen durch Beziehung auf bloß räumliche Verhältnisse (auf Größe,

Stellung oder Lage) unveränderlich, und, wenn etwa Natur-Revolutionen die Configuration der Erdoberfläche umgestalten, um so wichtiger sind, als sie die Möglichkeit einer numerischen Vergleichung in dem Resultate der Umgestaltung gewähren. Wo strenge Unterscheidung der Formationen nach *zoologischen* Charakteren, das ist nach dem epochenweise Zusammenleben vorweltlicher Organismen, oder nach *oryktozoologischen* Charakteren, das ist nach der Natur der krystallinischen Gewebe einer Gebirgsart, erheischt werden, da verliert die *aufgezeichnete* Beobachtung, wenn sie der Zeit und den Ansichten entrückt wird, unter deren Einfluss sie angestellt wurde, von ihrer Bestimmtheit und ihrem wissenschaftlichen Werthe. Wer ein reines und inniges Interesse für seine Wissenschaft hegt, klagt nicht, wenn er je sich entschließen muss, einen Blick auf seine früheren Arbeiten zu werfen, über diese Wirkung der fortschreitenden Zeit, über ein *Veraltern* des Stoffes. Es gewährt ihm, neben dem regen Wunsche, das Halbgelebene noch einmal, und mit neuem Wissen bereichert, wiederzusehen, das frohe aufrichtende Gefühl der zunehmenden Erweiterung der Wissenschaft. Ein anderer Theil des Gesammelten, der topographische, räumlich beschreibende, ist unabhängig von der Epoche des Einsammelns. Er beruht nicht auf wechselnden Ansichten, sondern auf den alten Grundvesten mathematischen Wissens. Mit größerer Vervollkommnung der Instrumente erlangt allerdings auch die Weltstellung (astronomische Position), die trigonometrische oder barometrische Höhenbestimmung (Hypsometrie) eine größere Schärfe, aber die Bedürfnisse des geognostischen und orographischen Wissens sind leichter zu befriedigen, als die Bedürfnisse der Astronomie, wenn diese den Stand oder Lauf der Himmelskörper bestimmen, die Gestalt und Dichtigkeit unseres Planeten ergründen, gleichsam »die Erde messen und wiegen« soll. Seit dem Ende des letzten Jahrhunderts sind die astronomischen und gaeodetischen



Instrumente, deren Auswahl dem Reisenden zu Gebote steht, vollkommen genug, um besonders durch geschickte Benutzung feiner und dabei sicherer Winkelbestimmungen numerische Resultate zu erlangen, deren Genauigkeit innerhalb der Gränzen liegt, welche dem Zwecke der Untersuchung geeignet sind. Dieser orographische, messende Theil der Beobachtungen gewährt dazu den Vortheil, daß, wenn das Detail der Messungen (wie immer geschehen sollte) publicirt oder wenigstens aufbewahrt wird, es noch nach Jahren das Maafs des Vertrauens bestimmt, welches der Arbeit zukommt, ja zu neueren und besseren Combinationen führen kann.

Indem ich freimüthig auf den Unterschied aufmerksam mache zwischen dem schnell veralternden und dem von der Zeit unabhängigen Theile geognostischer Beobachtungen, habe ich den relativen Unwerth der Arbeit bezeichnet, die ich Ihnen heute vorlege. Jeder Reisende, der von Europa auch nur drei oder vier Jahre in Lagen entfernt bleibt, in denen er des wissenschaftlichen Verkehrs mit der Heimath entbehrt, fühlt schon am Tage seiner Rückkunft, wie sich mit der raschen Erweiterung der Ansichten über die Bildungsverhältnisse der Gebirgsmassen, auch die jene Ansichten bezeichnende Sprache verändert hat. Diese Entfremdung nun veranlaßt oft einen unseligen Trieb des Anpassens und Deutens; und da zu jeder Epoche nur das allgemein gefällt, was dem herrschenden Glauben entspricht, so unterliegt nach und nach das einfach Wahrgenommene den Verstandes-Operationen theorisirender Deutung. Eine solche Gefahr, der es schwer ist, sich ganz zu entziehen, da ein rühmliches Bestreben den Menschen antreibt den rohen empirischen Stoff durch Ideen zu beherrschen, wird um so größer und drohender, als die Zahl der Jahre anwächst, die uns von dem Moment der wirklichen Beobachtung trennt. Wenn ich nun, unter den bezeichneten Verhältnissen, nicht anstehe zum Gegenstand meiner Abhandlungen Frag-

mente aus meinen noch ungedruckten südamerikanischen Tagebüchern zu wählen, so gründet sich dieser Muth auf dem festen Vorsatz, das Beobachtete großentheils mit denselben Worten wiederzugeben, in denen es an Ort und Stelle niedergeschrieben wurde, auch das Beobachtete von den späteren Deutungen zu trennen: es gründet sich dieser Muth auf der Berichtigung der Nomenclatur der Gebirgsarten; welche die oryctognostische Untersuchung der freilich nur sehr kleinen mitgebrachten Sammlungen gestattet: er gründet sich endlich (und dies ist das eigentliche Motiv der Bekanntmachung) auf der Ansicht, daß der größte Theil meiner geognostischen Arbeiten am Abhange der Vulkane von Quito vorzugsweise Raumverhältnisse, Gestaltbeschreibungen der Oberfläche und die nicht veralternde physikalische Orographie eines wundervollen und seitdem nirgend beschriebenen Landstrichs berührt.

In der langen, mauerartig hingedehnten, bald einfachen, bald zwei- und dreifach gereihten, und dann durch schmale Querjücher gegliederten Andeskette verkündigt sich regelmäsig und fast periodisch die Nähe thätiger Vulkane, durch das plötzliche Auftreten gewisser Gebirgsarten, welche die vormals sogenannten uranfänglichen, wie die schiefrigen und sandsteinartigen Uebergangs- und Flötzformationen trennen. Ein so leicht zu beobachtendes Phänomen mußte früh die Ueberzeugung anregen, daß jene sporadischen Gebirgsarten der eigentliche Sitz vulkanischer Erscheinungen wären, und daß sie die vulkanischen Ausbrüche bedingten. Was damals (um unter einem eingeschränkteren Gesichtspunkte hier bloß an die mineralogische Zusammensetzung zu erinnern), in Süd-Amerika als eine eigene Art quarzloser Grünstein- und Syenit-Porphyre beschrieben ward, nahm später in Europa die Benennung *Trachyt* an, ein Name, durch welchen Haüy's *Distribution minéralogique des Roches* den älteren mehr charakteristischen Namen *Domit* verdrängte. Die neueste Zeit hat gelehrt, daß jene durch-

brechenden Massen (bald als craterlose Glocken emporgehoben, bald durch die vulkanischen Mächte dergestalt geöffnet, daß eine permanente Verbindung zwischen dem Innern der Erde und dem Luftkreise gebildet wird) unter verschiedenen Zonen nicht immer dieselbe Zusammensetzung darbieten. Es sind bald eigentliche Trachyte, welche der Feldspath charakterisirt, wie am Pic von Teneriffa und am Siebengebirge, wo sich etwas Albit dem Feldspath beigesellte, Feldspath-Trachyte, die als thätige Vulkane häufig Obsidian und Bimstein erzeugen; bald sind es Melaphyre, doleritartige Gemenge von Labrador und Augit, der Basaltformation näher stehend, wie am Aetna, Stromboli und Chimborazo; bald ist Albit mit Hornblende vorherrschend, wie in den neuerlich sogenannten *Andesiten* der Vulkane von Chili, in den prächtigen als Diorit-Porphyr beschriebenen Säulen von PISOJE bei Popayan, am Fusse des Vulkans von Purace, oder im mexicanischen Vulkan von Toluca; bald sind es endlich *Leucitophyre*, Gemenge von Leucit und Augit, wie in der Somma, der alten Wand des Erhebungs-Craters des Vesuvs. Ueber diese wichtige Unterscheidung der Gebirgsmassen, durch welche vulkanische Ausbrüche sich einen Weg gebahnt haben, ist durch Gustav Rose's vortreffliche chemische und krystallographische Zergliederung der Feldspath-Gruppe ein neues, einem Theile der Geognosie wohlthätiges Licht verbreitet worden. Wenn ich in diesen Worten gleichsam nur ein gewichtvolleres Urtheil, an demselben Orte ausgesprochen, das Urtheil meines vieljährigen Freundes, Leopold von Buch, wiederhole, so geschieht es zugleich, um an ein neues Epochenmachendes und durch viele Zusätze bereichertes Werk dieses großen Geognosten zu erinnern, welches alles, was er über die Natur der vulkanischen Erscheinungen ergründet hat, in lichtvoller Darstellung umfaßt. Die französische Ausgabe der *Physikalischen Beschreibung der Canarischen Inseln*, welche so eben erschienen ist, ent-

hält unter der Abtheilung: *Central-* und *Reihen-Vulka* die lebendigste und vollständigste Schilderung der Feuer ausbrüche des ganzen Erdkreises, so weit derselbe bisher einer wissenschaftlichen Bestrebung zugänglich gewesen ist.

Die Vulkane des Hochlandes von Quito, mit denen ich mich in dieser Abhandlung beschäftige, gehören, wegen der trefflichen geographischen Arbeiten von La Condamine, Bouguer und Pedro Maldónado zu den Reihen-Vulkanen, deren Gruppierung in zwei durch ein schmales Längenthal getrennten Cordille am frühesten richtig erkannt worden ist. Es finden hier, mittelst der Vergleichung mit analogen Thatsachen meine eigenen Beobachtungen in der vorerwähnten Anzahlung der gesammten Erscheinungen das was Verallgemeinerung der Ideen immer gewährt, erhöhtes Interesse, Berichtigung der Ansichten, und eine Klarheit, die aus fernen Lichtpunkten zurückstrahlt.

Ehe ich zu der Beschreibung des Vulkans von Chincha übergehe, muß ich, zu besserer Orientirung und genauerer Erläuterung der Lage der Hochebene, auf einige Resultate von Messungen aufmerksam machen, einzeln genommen und auf das Niveau der nahen See bezogen, freilich keine geognostische Wichtigkeit haben würden, aber bei Betrachtung des stufenweisen Annehmens der Bodenhöhe in an einander gereihten Längenthälern mannichfaltiges Interesse gewähren. Neue Bestimmungen waren hier um so nothwendiger, als die trigonometrischen der französischen Astronomen zur Zeit berühmten Gradmessung, den dreifachen Fehler einer Vernachlässigung der Temperatur-Correction, einer eigenen Annahme des mittleren Luftdruckes an der Meerfläche und einer Nicht-Berücksichtigung des Einflusses stündlichen Variationen der Barometer-Höhe darbieten. Durch zufällige Compensationen nahen sich allerdings weilten La Condamine's Resultate, den immer befriedigend übereinstimmenden von Boussingault

mir; an den meisten anderen Punkten sind aber die Unterschiede beträchtlich, bald positiv, bald negativ, und immer von sehr ungleichem Werthe, so daß die älteren relativen Bestimmungen, überall, wo von der ungleich gehobenen Bergebenen über dem großen vulkanischen Heerde von Quito die Rede ist, nur wenig Vertrauen verdienen. Diese Mängel wirken natürlich auch auf die absoluten Resultate trigonometrisch gemessener Höhen, da bekanntlich bei diesen Operationen die Standlinien (Basen), an deren Endpunkte sich die Höhen-Winkel der Berge anlegen, nicht in der Küsten-Ebene lagen, und daher jede solcher Bergmessungen in der Andeskette nothwendig aus einer trigonometrischen und barometrischen zusammengesetzt ist.

Wenn man einen Blick wirft auf den Entwurf einer hypsometrischen Karte, in der ich, nach sorgfältigen Discussionen neuesten astronomischen Ortsbestimmungen, zuerst versucht habe das Streichen, die Mächtigkeit und die mannichfaltige Gliederung der vorher auf allen Karten von Süd-Amerika so verunstalteten Andeskette darzustellen, und alle wichtigen Höhenverhältnisse einzutragen, die bis dahin (bis 1831, also nach Pentland's Entdeckungen in Bolivia) bekannt geworden waren, so sieht man, daß die seit der französischen Gradmessung so berufene Bifurcation der Cordillere nur von  $3^{\circ} \frac{1}{4}$  südlicher bis  $2^{\circ} 20'$  nördlicher Breite stattfindet zwischen dem Bergknoten von Loxa, der durch die herrlichen China-Wälder seines östlichen Abhanges berühmt ist, und dem Bergknoten der Quellen des großen Magdalena-Stromes. Nördlich und südlich von dieser Parallele der äußersten Bergknoten von Peru und Neu-Granada (Cundinamarca) sind die Andes in drei minder gleichlaufende Zweige getheilt. Die Breite der Bergketten wurde sogar ehemals gegen Osten aus Gründen vermehrt, die man in einer wundersamen Sprach-Unwissenheit suchen muß. Wo in der Karte von La Cruz Olmedilla, der Typus aller englischen, französischen und deutschen Kar-

ten, die 40 Jahre lang erschienen sind, die Worte standen: »hier wachse wilder Cacao, *aquí hay montes de Cacao*,« haben berühmte Geographen Schneeberge in ihre Karte eingetragen, weil sie das in der spanischen Kolonie allgemein übliche Wort *Monte* (Wald) für Berge (*Cerros, Serranias*) hielten, und dabei vergaßen, daß *Theobroma Cacao* nur in den heißesten Ebenen bei einer mittleren Temperatur von 23° R. gedeiht. Auch in reinsten Europaischspanischen Dialect heißt *monte alto* Wald mit hohem Baumwuchs. Das große Längenthal das sich zwischen den beiden oben genannten Bergketten hinzieht, hat über 60 geographische Meilen (15 at 1°) Ausdehnung, aber nur eine mittlere Breite von Meilen. Es ist durch Querjücher in fünf kleinere Becken getheilt, deren Boden zu einer sehr ungleichen Höhe über der Meeresfläche sich erhebt. Die Hochebenen welche diesen Thalboden bilden, sind die drei südlichen, in denen Cuenca, Tacunga und Quito liegen, 1350, 1320 und 1340 Toisen hoch, merkwürdig übereinstimmend; dann folgt die 1582 bis 1650 Toisen hohe Ebene de los Pastos, das vulkanische Tibet von Amerika, doch noch 355 Toisen niedriger als der Thalboden um den von Pentland, Meyen und d'Orbigny neuerlich besuchten See von Titicaca. Das nördlichste fünfte Bassin von Almaguer sinkt plötzlich bis zu 1164 Toisen herab. Von den Querjüchern ist nur eines wichtig, das Paß von Assuay, mit Ruinen von Inca-Schlössern bedeckt, und dessen höchsten Punkt ich, wo der Weg über die Ladera de Cadlud führt, über 14500 Fufs (242 Toisen) hoch fand. Nur 400 Toisen tiefer steht der Paß des Inca Tupayupangi mit Resten von Bädern die (man muß es hoffen) mit warmem Wasser in diesem unwirthlichen Klima gefüllt wurden. Da Pentland's Messungen in der östlichen Cordillere von Bolivia, wo der Sorata 3948 Toisen (23688 Par. Fufs) also nur 440 Toisen niedriger als der Dhavalagiri des Himalaya-Gebirges und ~~voll~~ ~~2000~~ Toisen höher als die

Chimborazo ist, zu der Meinung verführt hat, es müssten alle Strukturverhältnisse in jenen südlichen Breiten colossaler als in der dem Aequator nahen Zone seyn, so mache ich hier darauf aufmerksam, dass der Pafs über das Querjoch des Assuay, wo die große Handelsstrasse von Quito nach Cuenca und Lima geht, unter allen von Pentland gemessenen Pässen nur von zweien (und um ein sehr Geringes) an Höhe übertroffen wird. Der Pafs über die Altos de Toledo ist 25 und der von Chulunquani 17 T. höher. Denn überall verhalten sich die mittleren Höhen der Gebirgrücken, deren Minima die Pässe uns kennen lehren, nicht wie die einzelnen Gipfel, wie die Culminations-Punkte der Ketten: Eine graphische Darstellung der Alpen und Pyrenäen (die letzteren haben bekanntlich einen sehr hohen Rücken bei geringer Höhe der einzelnen Gipfel) bekräftigt diese Betrachtungen.

Da man von dem Felskamme des Vulkans von Pichincha hinweg über die menschenleeren und undurchdringlichen Waldungen der Yumbos und der Provinz de las Esmeraldas in die Südsee hineinblickt, und da schon westlich von den Felsinseln Puna und St. Clara (el Ameritjado) bei sehr heiterem Wetter der Chimborazo auf der Schifffahrt von Lima nach Guayaquil gesehen werden kann, so ist der wahre Abstand der Küste von den westlichen Cordilleren ein Gegenstand, mit dem ich mich besonders beschäftigen mußte. Die zu bestimmende Entfernung hängt hauptsächlich von der Längendifferenz zwischen den Städten Quito und Guayaquil, von dem Azimuth und dem Höhenwinkel der Spitze des Chimborazo, wie dieselbe auf dem Littoral von Guayaquil gesehen wird, ab. Ich muß mich hier begnügen zu bemerken, dass die Zweifel, welche der Capitain Basil Hall gegen die von mir gefundene Länge von Guayaquil erhoben hatte, durch die letzte große englische Expedition in den Schiffen *Adventure* und *Beagle* (Capit. King, Stokes und Fitz-Roy) zur Aufnahme der Küste von West-Pata-

gonien bis Guayaquil völlig und zu meiner Zufriedenheit gelöst worden sind. Nach den erst vor wenigen Monaten von Sir John Barrow bekannt <sup>1)</sup> gemachten Resultaten der Expedition ist Guayaquil, ungeachtet die Zeit von einem sehr fernen Punkte, Valparaiso, übertragen wurde, bis auf 17 Zeitsecunden mit meiner nun schon sehr alten Längenbestimmung übereinstimmend gefunden worden, ja für den Hafen Callao de Lima, auf den ich Guayaquil chronometrisch bezog, findet die letzte englische Expedition, wie die Seefahrer ausdrücklich bemerken, ein mittleres Resultat, das nur um 2 Zeitsecunden von der Länge abweicht, welche Oltmanns aus meiner Beobachtung des Durchganges des Mercur auf der Sonne scheinbar schloß. Da bei so grossen Höhen und auf so langen Wegen (der Pichincha, um weniges höher als der Morablanco, kann, ohne Refraction, in der Entfernung von 3 Meilen der Chimborazo in einer 39 geogr. Meilen gesehen werden) die Wahrscheinlichkeit abnimmt, daß der Lichtstrahl durch keine der neben und über einander gelagerten Wolkenschichten gehindert werde zu dem Auge zu gelangen, so genießt man am Ufer der Südsee selten des erfreulichen Anblicks der majestätischen Andeskette. Ein Höhenwinkel des Chimborazo (nur  $1^{\circ} 57' 40''$ ), den der gelehrte spanische See-Officier, Don Josef Espinosa während der Malaspina'schen Weltumsegelung am Strande von Guayaquil erlangte, ist der Gegenstand eines auf diesem Wege nicht zu schlichtenden Streits über die wahre Höhe des Chimborazo geworden, da Refraction und Azimuth, wie die horizontale Entfernung selbst, nicht gehörig erörtert wurden.

Ich habe noch einen anderen Punkt zu berühren, der sich auf die Positions- und Dimensions-Verhältnisse der Cordilleren bezieht. Leopold von Buch hat

1) *Journal of the Royal Geogn. Soc.*, T. 6 P. 2 p. 337.

2) *Memorias de los Navegantes Españoles*, T. I p. 187.



seiner lichtverbreitenden Theorie des Hervortretens von Gebirgsketten durch Spalten mehrfach auf die Beziehungen hingewiesen, die man zwischen der Richtung der Gebirgsketten und naher oder ferner Küsten bemerkt. Das Phänomen thätiger, dauernder Vulkane ist in Süd-Amerika bekanntlich auf den Westrand des Continents beschränkt, und meine hypsometrische Darstellung der ganzen Andeskette, welche in die neuesten Karten von Brué übertragen, nirgends aber richtiger und geschmackvoller wiederholt worden ist, als in einer leider noch immer nicht erschienenen kleinen Karte von Berghaus <sup>1)</sup>, zeugt für den innigsten Zusammenhang zwischen der Form (dem Umriss) des Continents und dem wechselnden Streichen der Kette. Der Wendepunkt bei Arica, wo die Küste ihr nordsüdliches Streichen plötzlich in ein nordwestliches verwandelt, eine Einbiegung unter  $18^{\circ} \frac{1}{2}$  südlicher Breite, welche der ganz ähnlichen Einbiegung der Westküste des pyramidalen Continents von Afrika (in  $4^{\circ} \frac{1}{2}$  nördlicher Breite), bei Fernando Po, entspricht, ist in seiner geologischen Bedeutsamkeit schon mehrmals von mir, an anderen Orten, bezeichnet worden. Das plötzlich veränderte Streichen der Andeskette im Parallel von Arica ist nicht auf die der Südsee-Küste nahe westliche Cordillere eingeschränkt; sie erstreckt sich in eben dem Maasse auf die östliche Kette, welche den frühesten Sitz menschlicher Cultur in Süd-Amerika, die Hochebenen von Titicaca, begränzt, und auf ihrem Rücken die erst neuerlichst bekannt gewordenen Bergkolosse des Sorata und Ilimani trägt. Der Parallelismus der Cordilleren unter sich, besonders zwischen  $5^{\circ}$  südlicher und  $5^{\circ}$  nördlicher Breite ist so auffallend, als der Parallelismus mit den Sinuositäten des Littorals. Ein einziges, sein Streichen veränderndes *abscharendes Trumm* vereinigt die neuere Gebirgsspalte der Andes von Quito durch Neu Granada, östlich von Bogota, mit der älteren Gebirgsspalte der Küstenkette von Caracas.

1) Karte des ganzen Neuen Continents.

Westlich vom Hochlande von Quito scheint die Richtung der Ketten selbst zu beweisen, daß ein Küsteneinschnitt, der Golf von Guayaquil, ein kleines zufälliges Phänomen späterer Entstehung ist, als die der Ketten-Hebung. Hier nähert sich die Küste bis auf 25 Bogen-Minuten der westlichen Cordillere, in der Gegend von Cuenca, südlich von dem oben erwähnten Querjoch des Assuay, wo die viel besuchte Landstraße fast die Höhe des Montblanc erreicht. Kein Einfluß dieser größeren Meeres-Nähe auf die Stellung der Vulkane zeigt sich aber hier. Schon zwanzig geographische Meilen nördlicher, seit dem Parallel des Tunguragua, ist die lange Reihe thätiger Vulkane gegen Süden geendigt. Hindernisse in den Gesteinschichten haben vielleicht hier, der Seeküste näher, den Durchbruch der elastischen Kräfte und eine permanente Verbindung mit dem Inneren gehindert. Auffallend ist es sogar, daß das Hinderniß weniger groß nach der von dem Littoral abgekehrten Seite gewesen ist; denn am Fuß der östlichen Kette ist der Sangay, oder Vulkan von Macas, einen vollen halben Grad südlich vom Parallel des Tanguragua in einer waldreichen Ebene, an den Quellen des Rio Morona, ausgebrochen. Ruppel giebt dem rauchenden Kegelberge in Kordofan 84 Meilen Entfernung vom Meere, während der Peshan in Inner-Asien, von dem sich noch in späteren ganz historischen Zeiten Lavaströme ergossen haben, und andere thätige Vulkane der Kette Thianschan, nach meiner Skizze der Bergketten von Inner-Asien, drei Mal so weit, volle 260 geographische Meilen von allen Meeren entfernt und keinesweges von großen Binnen-Wässern umgeben liegen.

Wenn gleich in einem großen Theile der Welt das Emporsteigen von Trachyt-, Andesit- und Dolerit-Massen die höchsten Gipfel der Ketten oder Insel-Gruppen gebildet hat, so lehren dagegen andere Zonen (z. B. der Himalaya und die östliche Andes-Cordillere von Bolivia),

dafs dieser Zusammenhang zwischen dem Maximum der Erhebung und der Natur des sichtbaren Gesteins kein nothwendiger ist. In Mexico, wo alle Vulkane auf einer, den Isthmus und die Axe der Kette fast rechtwinklich durchschneidenden Spalte emporgestiegen sind (Leopold von Buch vergleicht diese untergeordnete Querspaltung mit der im Inneren von Java), sind allerdings alle Nevados, das heifst, alle Gipfel, welche hoch über die ewige Schneeegränze hinausreichen, Vulkane, und aus den eben genannten Gebirgsarten zusammengesetzt. Ebenfalls in dem Hochlande von Quito liegen die Culminationspunkte der Cordillere allerdings in Dolerit-Glocken und Kegeln; aber auch in eben dem Hochlande, gegenüber dem Chimborazo und dem Vulkan Tunguragua, sind die hohen Nevados von Condorasto, Cuvillan und Colanes Glimmerschiefer und Gestellstein. Die höchsten Berge der ganzen Andes-Kette, der *Sorata* oder *Tusubaya*, etwas westlich von der Mission Challana, und der *Ilimani*, südlich von dem Missions-Dörfchen Ocobaya, zwei Gipfel, von denen jener fast nur um eine grofse Thurmhöhe (78 Toisen) niedriger ist als der zweite und einzig gut gemessene Colofs<sup>1)</sup> des Himalaya, bestehen aus Grauwackenschiefer, aber, nach handschriftlichen Notizen von Pentland, die ich besitze, finden sich, wenigstens am westlichen Abfalle des Ilimani, Syenit- und Porphyr-Massen, in denen, als Zeugen des Durchbruchs, eckige Stücke von Grauwackenschiefer eingebacken sind. Alle diese Thatsachen beweisen, dafs die absolute Höhe einzelner Gipfel (ein Phänomen, welches von je her das populärste Interesse auf sich gezogen hat) blofs eine locale, in mehr oder minder Widerstand gegründete Zufälligkeit ist, geognostisch unwichtig in Vergleich mit Richtung der Axe, Beharrlichkeit im Streichen und mittlerer Höhe des Rückens einer Bergkette.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen der Andes-  
 1) Jawahir 4026 Toisen, Sorata 3948 Toisen.

Cordilleren gehe ich zu der Schilderung einzelner Vulkane der Hochebene von Quito über. Ich beginne mit einem der niedrigsten Gipfel, Pichincha, weil er der Stadt am nächsten liegt, weil er eine von der der meisten feuerspeienden Berge sehr abweichende Form hat, und für mich der Gegenstand dreier Expeditionen war. In Europa hat dieser Berg in der Mitte des vorigen Jahrhunderts einen großen, jetzt freilich längs verhallten Ruf gehabt, da Bouguer und La Condamine auf seinem Rücken drei Wochen lang eine Hütte bewohnten, in der sie meteorologische Beobachtungen anstellten. Diese Hütte lag 2430 T. hoch, also nur 180 Fufs tiefer als der Gipfel des Montblanc. Derjenige Theil des Längenthals zwischen der östlichen und westlichen Cordillere, oder, wie ich mich lieber ausdrücke, zwischen der Cordillere des Antisana und Cotopaxi, und der des Pichincha und Chimborazo, in welchem die Stadt Quito liegt, ist wiederum durch eine niedrige Hügelkette, die von Ichimbo und Poingasi, der Länge nach von Süden nach Norden in zwei Hälften getheilt. Oestlich von diesen Hügeln liegen die fruchtbaren anmuthigen Ebenen von Puembo und Chillo, westlich dem Vulkan Pichincha näher, die öderen Grasflächen von Iñaquito und Turabamba. Das Niveau beider Hälften des Thals ist verschieden. In der östlichen milderen ist der Thalboden 8040, in der rauheren westlichen ist er fast 9000 Fufs (nach mir 1492, nach Boussingault 1496 T.) über dem Meeresspiegel erhoben. Die lateinische Inschrift, welche die französischen Astronomen in dem Jesuiten-Collegium aufgestellt haben, und welche die Länge von Quito viel zu westlich setzt, giebt auch die Höhe der Stadt, aus Gründen, die ich oben berührt habe, 270 Fufs zu niedrig an. Wenn man nun erwägt, dafs Quito dicht an der Felsmauer des Pichincha erbaut und von vielen, sehr tiefen, offenen, meist wasserleeren Spalten, Guaycos, durchschnitten ist, die alle dem Vulkan rechtwinklich zulaufen, wenn man sich

dazu erinnert, daß wir daselbst fast in jedem Monate, mit und ohne Erdbeben, ein schreckhaftes unterirdisches Getöse (*bramido*) unter unseren Füßen hörten, so darf man sich nicht wundern, daß der dem Vulkan nähere Thalboden in den Ebenen von Iñaquito und Turubamba durch die noch heute wirkenden vulkanischen Kräfte höher gehoben sey, als der Boden von Chillo in dem entfernteren östlicheren Theile des Thals. Die mittlere Wärme von Quito ist, nach meinen Beobachtungen, von Maximis und Minimis der Lufttemperatur in kaum vier Monaten  $11^{\circ},5$  R., nach B o u s s i n g a u l t, aus der Wärme der trocknen Erde geschlossen, etwas höher,  $12^{\circ},2$ . Unterschied  $0^{\circ},7$ . Das ist fast die mittlere Wärme von Rom, aber auf der Höhe von Quito, und fast unter der Linie selbst; welche Verschiedenheit in der Vertheilung der Wärme! In Quito sind die Extreme  $4^{\circ},8$  und  $17^{\circ},6$  R. Spuren von Eis oder dünnen Eistrinden sieht man unendlich selten, und nur als Wirkung der Wärmestrahlung gegen einen wolkenfreien Himmel. Die französischen Academiker schildern das Klima milder als es jetzt ist. Die Vergleichung mit dem Thalkessel von Caschmir scheint vollends unpassend. Nach den neuesten Messungen von Victor Jacquemont <sup>1)</sup> und Baron Hügel <sup>2)</sup> liegt die Stadt Caschmir volle 3700 Fuß niedriger als Quito. Von dem großen Stadtmarkte (*Plaza major*) aus sieht man in drohender Nähe die schroffen Abhänge (*faldas*) des Vulkans von Piachincha, nicht die Reihe der Gipfel, die wir bald beschreiben werden; man sieht auf einem kahlen hervortretenden Hügel, der freilich höher als der Pic von Teneriffa ist, das von La Condamine als Signal errichtete Kreuz (*la Cruz*

1) *Correspondance pendant son Voyage dans l'Inde*, T. II p. 58. 74.

2) *Journal of the Royal Geogr. Soc.* T. VI P. 2 p. 348. Jacquemont giebt 5350, Hügel 5850 engl. Fuß; Mittel 875 Toisen.

*de Pichincha*), und, was einen schönen Anblick gewährt, westlicher und tiefer den silberglänzenden Wasserfall von Cantuna in nur 1728 Toisen Höhe. Der Fuß des Wasserfalls bleibt unter einem vorspringenden Felsen verdeckt.

#### P i c h i n c h a .

Ich habe einen topographischen Plan des Vulkans und aller Thäler, die am südöstlichen zugänglicheren Abhänge zu seinem weit ausgedehnten Rücken führen, in Quito selbst entworfen, und zur Erläuterung dieser Karte eine Profil-Ansicht geliefert, wie man sie, bei heiterer Luft, unfern Chillo in der Grafsflur Cachapamba genießt. Die Karte ist in dem Atlas von Süd-Amerika, der meinen Reisebericht begleitet, die pittoreske Ansicht aber in der *Vues des Cordilleres* erschienen. Aufser den barometrischen Messungen vieler einzelner Gipfel habe ich eine trigonometrische Messung aller Gipfel in der Ebene von Cachapamba vorgenommen, die vom Crater des Rucupichincha 14211 Toisen entfernt ist. Da mir eine eigentliche Triangulation zwischen den engen Schluchten des Vulkans, am Abhänge selbst, unmöglich war, und viele Wochen Zeit erfordert haben würde, so ist die kürzere hypsometrische Methode, die sich der Höhenwinkel und senkrechten Standlinien bedient, vorgezogen worden, eine Methode, deren Genauigkeit durch meinen Versuch den Längenunterschied von Mexico und Veracruz in einer Entfernung von drei Längengraden hypsometrisch zu bestimmen empfehlenswerth scheint. Aus den Winkeln hat sich dazu die Masse des ganzen Vulkans und der einzelnen Gipfel ergeben. Die Entfernung des noch brennenden Craters von dem Thurm de la Merced in Quito (ein Element, das die Einwohner dieser Stadt lebhaft interessirte), habe ich, von dem Hügel von Poingasi aus, wo man zugleich den Thurm und die den Crater umgebenden drei Felsen sieht, durch eine etwas verwickelte Triangu-

gulation bestimmt. Ich fand sie aus mehreren Combinationen 5586 T. Zu meiner großen Freude habe ich in Paris, lange nachdem mein Plan gestochen war, den ersten Entwurf einer handschriftlichen Karte aus La Condamine's Nachlaß erhalten, deren Maafsstab erlaubte, sich eines Abstandes von 8 bis 10 T. zu versichern. Diese Karte enthält, aufser der Stadt Quito und dem Thurme, der Kirche de la Merced, vom Pichincha selbst nur das Centrum des Kraters. Die darauf graphisch gesuchte Entfernung war 5520 T. Unterschied 66 T., oder  $\frac{1}{84}$  Magnetische Azimuthe sind fast gar nicht, oder nur in Poingasi für secundäre Punkte in 1800 T. Entfernung von dem Abhange des Vulkans, also an einem Orte benutzt worden, wo ich mittelst eines Lambertischen vierzehnzölligen Declinatoriums die locale magnetische Abweichung bestimmen konnte. Diese allgemeine, nur schon zu umständliche Uebersicht der bei der Construction meiner Karte angewandten Mittel soll die Richtigkeit der Haupt-Dimensionen eines Vulkans bewähren, der in seiner Hauptrichtung von SW. nach NO. eine isolirte, ununterbrochen fortlaufende Wand bildet. Auch der Umrifs des Berges in der pittoresken Ansicht ist nach Horizontal- und Höhen-Winkeln gezeichnet, die wiederholt mit dem Sextanten gemessen wurden.

Die Beschreibungen, welche La Condamine an mehreren Stellen des *Mesure de la Méridienne* von dem Vulkan von Pichincha giebt, sind überaus unbestimmt. Er spricht zwar von mehreren Gipfeln, nennt deren aber nur drei, statt vier. Den höchsten, südwestlichsten Gipfel, aus dem allein die großen Ausbrüche erfolgt sind, haben die französischen Academiker gar nicht gemessen. Die einzige Kuppe, deren in der Inschrift des Jesuiten-Collegiums erwähnt ist, und die blofs als *Cacumen lapideum* bezeichnet wird, ist der dritte thurmähnliche Gipfel, von SW. nach NO. gerechnet. Wo übrigens die Hütte stand, in der die Beobachter mit so rühmlicher Ausdauer

Wochen lang schliefen, ist nach der angegebenen Barometerhöhe und bei aller mangelnden Tradition schwer zu ergründen. Klarheit kann man nur in die Beschreibung der Structur des Berges bringen, wenn man sich der indischen, sehr bestimmten Benennungen der Gipfel bedient.

Was zuerst am Pichincha auffällt, ist seine von der gewöhnlichen Kegelform der Vulkane so verschiedene Gestalt. Den größten Contrast bietet der Pichincha mit dem Cotopaxi dar, dessen Schnee-Mantel die kleinsten Unebenheiten eines vollkommenen Kegels bedeckt, und von dem die spanischen Creolen mit Recht sagen, er sey wie von der Drehbank gekommen, *hecho al torno* (*fait au tour*)<sup>1)</sup>. Pichincha bildet eine lange Mauer, und diese Ausdehnung in der Länge bei einer in Verhältniß geringen Höhe (kaum 15000 Fufs) vermindert, an Punkten, wo man das ganze isolirt stehende Gebirge mit einem Blick umfassen kann, den majestätischen Eindruck der Ansicht.

Pichincha liegt auf dem Rücken der westlichen Cordilleren, als ein Ganzes betrachtet, allerdings in einem *Alignement*, d. h. in derselben Axenrichtung mit den Schneebergen *Iliniza*, *Corazon* und *Cotocachi*; er bildet eine Reihe mit ihnen, aber bei dem jähen Absturz, den die Cordilleren gegen das Meer hin zeigen, kann man sagen, daß Pichincha, speciell betrachtet, die fortlaufende Cordillere wie mit einem Mauer-Stücke krönt, und daß die Richtung dieser Mauer von der Richtung der Basis, auf der sie ruht (von der allgemeinen Axe der Cordillere) um volle 35° abweicht. Die Axe der westlichen Cordillere liegt, zwischen 0° 40' südl. und 0° 20' nördl. Breite, N. 21° O., die specielle Axe des Vulkans durch seine Gipfelreihe gelegt, liegt N. 56° O. Nach neueren Ansichten würde man daher sagen, daß die später entstandene Mauer, die wir Pichincha nennen, auf einer engeren Spalte, die mehr vom Meridian gegen Osten abweicht, hervorgetreten ist.

1) Man vergleiche meine *Fues des Cordilleres*, Pl. 10 und 61.



Von diesen Erscheinungen, die den allgemeinen untergeordnet sind, giebt auch die große Bergebene des Antisana in 12600 Fufs Höhe ein merkwürdiges Beispiel. Der schneebedeckte runde Gipfel des Berges erhebt sich inselförmig in dieser Ebene, aber gegen Westen ist aus derselben, in der Richtung von Norden gegen Süden, eine schwarze Felswand hervorgestiegen, der Chussolongo, der im kleinen, der Form nach, an den Pichincha erinnert. Der letztere ist zwar von allen Seiten isolirt, doch ist er es minder gegen den Corazon und gegen Iliniza hin, wo der Atacazo sich ihm naht, als gegen Norden, gegen den Cerro de Cuicocha und den Nevado de Cotocachi hin, wo in einer weiten Oeffnung der Fluss Guallabamba sich aus der obsidianreichen Hochebene von Quinche einen Weg nach der Südsee bahnt. Zu besserer Verständigung des Folgenden füge ich im Allgemeinen noch hinzu, daß die vier Gipfel des Pichincha, die aus der Ferne theils als Kegel, theils als Thurmspitzen und Ruinen von Bergschlössern erscheinen, von NO. gegen SW. folgende Reihe bilden: 1) ein ungenannter Kegelberg, nahe bei dem Rücken Ingapilca, den ich, nach der Frequenz der großen Condor-Geyer, und weil gegen ihn die tiefe Spalte von Cundurquachana endigt, durch welche Blöcke in die schöne Grasebene (Exido) von Iñaquito gekommen sind, den Condor-Gipfel nenne. 2) Guaguapichincha, das heißt, das Kind des alten Vulkans. 3) Picacho de los Ladrillos, wegen der mauerartigen Spaltung so benannt und durch einen schmalen Sattel, mit einem anderen mehr südlich vorliegenden Kegel, Tablahuma, zusammenhängend. 4) Rucupichincha, der Alte oder Vater, den Krater enthaltend, und, da er etwas auferhalb der Reihe, mehr gegen die Südsee gerichtet ist, von Chillo oder Poingasi aus unter einem etwas kleineren Höhenwinkel erscheinend, als der kastelartige Gipfel des Guaguapichincha. Die kupferfarbigen Eingeborenen nennen Vulkane, weil es für sie gleichsam Individuen (einzelne Kegel) sind, die ganzen Berg-Colosse des

Cotopaxi und Tungurahua; aber am Pichincha nennen sie *el Volcan* blofs den südwestlichsten Theil, von dem sie, der Tradition nach, wissen, dafs in den Jahren 1533, 1539, 1560 1566, 1577, 1580 und 1660 so grofse Feuerausbrüche stattfanden, dafs die Stadt Quito ganze Tage lang durch fallende Asche in tiefe Finsternifs gehüllt war. Sie bedienen sich sogar, wenn sie für mehr *lateinisirt* (*muy latinos*), d. h. gebildet gehalten werden wollen, der Benennung *Vulkan* für den letzten und vierten Gipfel öfter als der Benennung Rucupichincha.

*Erste Besteigung.* — Wir machten den ersten Versuch, an den Crater des Pichincha zu gelangen, an einem heiteren Morgen im Monat April <sup>1)</sup>. Unsere Begleitung war zahlreicher, als wir es gewünscht hätten, ein Uebel, das man bei keiner Reise vermeiden kann, in welcher die Instrumente, deren man sich bedient, die Neugierde der Einwohner des Landes auf sich ziehen. Da in den unteren Revieren des Vulkans häufig gejagt wird, auch die Indianer ein Gemisch von Hagel und Schnee, freilich nicht von dem schneebedeckten Gipfel des Craters, sondern aus tieferen Schnee und Eishöhlen, zur Stadt bringen, so rühmten sich alle unsere Begleiter, Weisse und Farbige, der Gegend sehr kundig zu seyn. Ich war gerade vor einem Monat mit Hrn. Bonpland und dem jungen Sohne des Marquès de Selvaegre, Carlos Montufar, der uns nach dem Amazonen-Strome, Lima, Mexico und Paris begleitete, aber nach seiner Zurückkunft von Europa, in dem edlen Kampfe für die Freiheit seines Vaterlandes den Tod fand, auf dem Antisana gewesen. Wir gelangten dort auf einem Felskamme, der über die ewige Schneegränze hinausreichte, zu der Höhe von mehr als 17000 F., so dafs die Erreichung des höchsten Gipfels des Pichincha, der den Montblanc kaum um 180 Fufs übersteigt, uns vergleichungsweise ein leicht auszuführendes Unternehmen schien. Der Erfolg hat gezeigt, dafs die spaltähnlichen tiefen Thäler, welche die vier Hauptgipfel des Pichincha

1) Den 14. April 1802.

trennen, an vielen Punkten unübersteigliche Hindernisse darbieten. Wir nahmen unseren Weg von Quito aus gegen Nordwesten, um, neben dem Klostergarten *Recoleccion de la Merced* vorbei, zu dem Wasserfall *Chorro de la Cantuna* zu gelangen. Die *Recoleccion* liegt zwischen zweien der *Guaycos* oder offenen Spalten von 30 bis 40 Fufs Breite, von denen ich oben sprach, und die alle dem Berggehänge zulaufen. Beide Spalten vereinigen sich etwas nördlich von der Kirche *de la Merced*, wo eine Brücke über sie geschlagen ist. Weiter hin, nach dem Platze des heiligen Franciscus, werden die *Guaycos* unsichtbar, da hohe Gebäude durch Wölbungen sie verdecken. Einige dieser *Guaycos* gleichen mächtigen offenen Gängen, 60 bis 80 Fufs tief. An vielen Punkten sind sie, in 30 bis 40 Lachter Länge, gar nicht nach oben geöffnet, sondern bilden natürliche Stollen, unterirdische Weitungen. Es ist ein Volksglaube in Quito, dafs die Stadt darum so wenig an ihren prächtigen Kirchen und hohen Häusern bei häufigem Erbeben leidet, weil diese in anderer Hinsicht geognostisch wichtigen offenen Klüfte den (elastischen) Dämpfen, *à los vapores*, freien Ausgang gewähren. Eine solche, auch von Ulloa angenommene Theorie, die mit der uralten römischen Meinung vom Nutzen der Brunnen bei Erdstößen zusammenhängt, wird aber durch die Erfahrung wenig bestätigt. Aufmerksame Beobachter haben bemerkt, dafs einige östlichere Quartiere der Stadt Quito, bei Santa Barbara und San Juan Evangelista, die von keinen *Guaycos* durchschnitten sind, minder leiden, als die den *Guaycos* näheren. Die wenig steilen Abhänge (*faldas*), die zum Wasserfall führen, sind mit kurzem Rasen von geselligen Grasarten (*Podosaemum debile*, *Gymnotrix* und *Stipa eminens*, Cavan.) bedeckt. In dem Rasen blühen vereinzelt einige *Calceolarien*. Der Wasserfall von Cantuna, 1728 T. über dem Meere gelegen, war gerade sehr dürftig, und hatte in anderen Monaten, von der Plaza major aus gesehen, unsere Er-

wartungen mehr gespannt. Wir folgten weiter aufwärts einer engen Schlucht, durch die wir, das weit gesehene Kreuz von La Condamine, La Cruz de Pichincha, (2072 T.) rechts zur Seite lassend, in eine kleine, ganz horizontale Ebene (*Llano de la Toma* oder *Llano de Palmascuchu*) gelangten. Die absolute Höhe dieser Ebene ist 2280 T. Eine ganz ähnliche Ebene, aber fast zur Hälfte kleiner, von kaum 300 T. Breite, *Llano de Altarcuchu*, liegt weiter westlich, ebenfalls dicht an dem Hauptkamm oder Rücken des Gebirges. Beide Ebenen, altem Seeboden ähnlich, bilden das Ende aufsteigender Thäler, und sind durch ein Bergjoch getrennt, auf dessen Fortsetzung der groteske Gipfel Guaguapichincha emporsteigt. Auf der ersten nordöstlicher gelegenen kleinen Ebene von Palmascuchu genossen wir eines herrlichen Anblickes auf Antisana, den sogenannten Vulkan von Ansango, auf Cotopaxi und Sinchulabua, alle zur östlichen Cordillere gehörig. Es war 11 Uhr Morgens, und trotz der Höhe stieg das Thermometer im Schatten auf 11° R. Guaguapichincha aus der Ebene gesehen, erscheint wie eine zertrümmerte hohe Burg. Wir glaubten anfangs, daß diese Burg aus gegliederten senkrechten Säulen bestehe, als wir aber an ihr hinaufklimmten, fanden wir ein pechsteinähnliches, schwarzes Gestein, das in ganz dünne Schichten gespalten war. Die Schichten hatten oft nur 2 bis 3 Zoll Mächtigkeit; einige Gruppen waren 12 bis 14 Zoll dick, alle fielen sehr regelmäßig mit 85° gegen Norden. Ihr Streichen war hor. 6,4 unseres deutschen Gruben-Compasses. Querspalten gaben dem sehr frischen, glänzenden, unverwitterten Gestein, bei der fast seigeren Schichtung, in der Ferne einige Aehnlichkeit mit einem Fels von Porphyrschiefer. Ich nannte das Gestein damals pechsteinartigen Trapp-Porphyr. Wo ich Hornblende in dem Gewebe vermuthet hatte, erkannte Leopold von Buch, der meine damals etwas reichhaltigeren Sammlungen bald nach meiner Rückkunft unter der Lupe sorgfältig untersuchte,

deutlich Augitkrystalle. Er fand diese auch in den vulkanischen Gesteinen des Chimborazó. Nach einer neueren Untersuchung meines Freundes Gustav Rose enthält die schwarze pechsteinartige Grundmasse von Guaguapichincha in 2378 T. Höhe, aufer dem Augit, auch Labrador, nicht Feldspath, nicht Albit, nicht Hornblende. Der Glanz des Gesteins ist geringer als beim eigentlichen Pechstein; die Grundmasse ist nur schimmernd, an den Kanten schwach durchscheinend und uneben im Bruch. Vor dem Löthrohr sah sie Gustav Rose (schwierig und nur an den Kanten) zu einem weissen Glase schmelzen. Der Labrador findet sich daran in Zwillingskrystallen mit einspringenden Winkeln. Die Krystalle sind weisse, stark durchscheinend, auf dem Bruche stark perlmutterglänzend. Sie erscheinen nur klein und schmal, auf den Spaltungsflächen mit den einspringenden Winkeln etwa zwei Linien lang, und sind in der Grundmasse sehr häufig zerstreut. Die Augitkrystalle sind schwärzlichgrün, nur klein und sehr sparsam eingewachsen. Wir haben also am Pichincha wieder, wie am Aetna, ein Dolerit-Gestein mit vorwaltendem Labrador. Die Umriss des Guaguapichincha sind wunderbar zackig, was bei vielem schwarzen vulkanischen Gestein der Andes bemerkt wird. Gegen Südwesten sahen wir Zapfen und Zacken, die, bei kaum 10 Zoll Dicke, wohl 8 bis 9 Fufs Höhe hatten, und senkrecht aufstiegen. Die Zeichnung, die ich bei 80maliger Vergrößerung von dem Umriss des Guaguapichincha (aus der Ebene von Chillo, also in einer Entfernung von 13326 T.) mit Sorgfalt gemacht habe, lehrt, dafs Guaguapichincha wohl das *acutum et lapideum cacumen* der Jesuiten-Inschrift von La Condamine ist. Die oberste Spitze ist thurmartig abgestumpft.

Wir hatten im Hinaufsteigen durch die enge Schlucht, die nach der kleinen Ebene Palmascuchu an den Fufs des Guaguapichincha führt, schon unterhalb dem *Signal-*

*Kreuze*, etwa in 1800 T. Höhe, den nackten Felsen hie und da mit Bimsstein bedeckt gefunden. Diese Lagen Bimsstein wurden häufiger, je höher wir stiegen. Es wurde uns auch bald auffallend, daß der Bimsstein an dem grotesken Gipfel von Guaguapichincha sich mehr an dem westlichen und südwestlichen Abhänge (also nach der Seite des Craters von Rucupichincha hin), denn in entgegengesetzter Richtung fand. Es contrastirte sonderbar seine weisse, bisweilen gelbliche Farbe mit der Schwärze des Augit-Gesteins.

...Die Eingebornen, die uns zu Führern dienten, gestanden uns bald selbst, daß sie nie bis zu dem Gebirgskamme gelangt wären: sie wußten keinen anderen Rath, um zu dem dritten Gipfel, *Pico de los Ladrillos*, und so dem Crater näher, zu gelangen, als uns erst in die Ebene von Palmascuchu, und dann (das steile Bergjoch von Loma Gorda, das zwei benachbarte und ziemlich parallele Spalten trennt, überschreitend) in die Neben-Schlucht von Altar- und Verdecuchu hinabsteigen zu lassen. Ein Blick auf die Karte wird die sonderbare, aber doch eigentlich einförmige Structur des Berges erläutern. Viele wasserleere Thäler (eigentlich Spalten) ziehen sich vom Kamm gegen die Hochebene von Quito herab. Es sind die Spalten von *Cundurguachana*, welchen, wie wir bald erwähnen werden, eine gewisse Oeffnung bei Guapulo, dem Pichincha gegenüber, entspricht; die Quebrada, die nach Palmascuchu führt; dann Verdecuchu, und das breitere Thal von Yuyucha; endlich eine fünfte Schlucht, welche aus der bimssteinreichen Ebene am Fuß des Rucupichincha in das Thal von Lloa Chiquito führt. Die Ausmündungen dieser engen Schluchten sind so gelegen, daß große Wasserfluthen, die der schmelzende Schnee bei jedem vulkanischen Ausbruch erregt, von der Stadt Quito abgelenkt werden, und nach Lloa und in die Ebene der Turubamba gelangen. Nach den Ansichten der neueren

Geognosie darf man auf dieses Phänomen der Spalten von Pichincha wohl einige Wichtigkeit legen. Ihre Entstehung hängt mit der Hebung des Berges zusammen, sie sind nicht durch Wasser eingefurcht, können aber später Wasserbecken schmelzenden Schnees eingeschlossen haben, da, wo sie durch Querdämme getrennt waren. In der That glaube ich, als wir von der kleinen Ebene von Verdecuchu (2173 T.) in die Ebene von Altarcuchu (2256 T.) hinaufstiegen, diese stufenweise Lage von Becken ehemaliger kleiner Alpenseen, dem Gebirgsrücken nahe, deutlich erkannt zu haben.

Statt auf dem mit Bimsstein ganz überschütteten schmalen Kamme, der Guaguapichincha mit dem Picacho de los Ladrillos (dem *Ziegelberge*) verbindet, zu diesem letzteren zu gelangen, ließen uns die Indianer aus dem von fast senkrecht abgestürzten Felswänden umgebenen Becken von Altarcuchu auf den Ziegelberg selbst steigen. Die relative senkrechte Höhe betrug nur 900 Fufs. Der Gipfel des Ziegelberges ist ein fast ganz mit Bimsstein bedeckter Kegel. Diefs Ersteigen erinnerte uns an den Aschenkegel (Pan de azucar) des Pico von Teneriffa. Ein Kranz von schwarzem pechsteinartigen Gestein, in dünne senkrechte Schichten gespalten, hat den Namen *Pico de los Ladrillos* veranlaßt. Die Eingebornen nennen es ein *Gemüer*. Die Aehnlichkeit mit dünnen Basaltsäulen ist, von fern gesehen, sehr groß. Dieser Kranz von Dolerit-Gestein ist übrigens durch eine sonderbare Schicht von Bimsstein, die inselförmig darin liegt, unterbrochen. Ich habe die Ansicht des Kegels zweimal gezeichnet, einmal ganz nahe in einer Entfernung von 500 T., und dann durch das Fernrohr von Chillo aus. Beide Skizzen sind sehr übereinstimmend, und der inselförmige Bimssteinflecken hat mich oft davor gesichert, nicht einen Gipfel mit dem andern, bei Winkelmessungen, zu verwechseln. Wir fanden die Höhe des Pico de los Ladrillos 2402 T. Es war auf demselben Raum genug, um ein Graphometer von Ramsden auf sein

Gestell zu schrauben, und mittelst des Sextanten, zur Begründung der Karte des Vulkans und zur Bestimmung der relativen Lage seiner einzelnen Kuppen gegen die benachbarten Schneeberge, die nöthigen Winkel zu messen. Die Kälte war sehr empfindlich, gegen 3° R. Einzelne Schneemassen bedeckten den Abhang. In Westsüdwesten erblickten wir nun in seiner vollen Pracht, aber leider durch Abgründe von uns getrennt, den ganz mit Schnee bedeckten Rucupichincha. Wo der Crater sich geöffnet, blieb uns damals noch unbekannt, denn seit dem Junius 1742 war Niemand an seinen Rand gelangt. Man wußte nur noch, daß er sich gegen das Südmeer hin öffne.

Nach eben dieser Seite hin genießt man von dem Gipfel des Pics de los Ladrillos einen der wundervollsten Anblicke, die sich mir je auf allen meinen Gebirgsreisen dargeboten haben. Der südwestliche Absturz des Pichincha ist überaus jäh. Auch dort ist derselbe in parallele, auf den Kamm senkrecht zulaufende Spalten getheilt. Wir erfuhren, bei anderen Excursionen, nur die Namen zweier dieser Thal-Klüfte, der Quebrada de Nina Urcu, und, dem Rucupichincha näher, die Quebrada de las minas de Melizaldi. Auch in diesen hohen Einöden, mitten im vulkanischen Gestein, hat man bald nach Erzen, bald nach vergrabenen Schätzen geschürft. Den Vordergrund, nach dem unteren Theile des Abhanges zu, bildet die Waldvegetation von los Yumbos, die, fast undurchdringlich, sich bis an die Meeresküste erstreckt und die weite heiße Ebene erfüllt. Um zu untersuchen, welcher Theil des Littorals dem Vulkan am nächsten liegt, kann man bis jetzt nur zu den Aufnahmen von Malaspina, Espinosa und Bauza seine Zuflucht nehmen. Die Expedition der Descubierta und Atrevida ist der Küste, von Guayaquil an bis zum Vorgebirge Guasacama, in einer Nähe von 15 bis 16 Seemeilen (60 auf einen Grad) gefolgt. Der Irrthum von  $\frac{1}{4}$  ~~Lin-~~gengrad, die meine Beobachtungen für die Stadt Quito



haben kennen gelehrt, und die ebenfalls viel zu östliche Lage, welche Malaspina und alle späteren Seefahrer und Geographen dem Hafen Guayaquil geben, haben natürlich einen wichtigen Einfluss auf die Bestimmung der Entfernung, in der die Küste der Südsee dem Vulkan am nächsten gelegen ist. Da die chronometrischen Längen von Malaspina auf Differenzen mit dem Meridian von Guayaquil beruhen, so bedurften sie einer Correction von 18 Bogenminuten, woraus, wenn ich Pichincha auf das nahe Quito beziehe, und diesem seine wahre Länge von  $81^{\circ} 4'$  gebe, folgt, dass die dem Auge nächste Küste der Südsee in einer Entfernung von 88 Bogenminuten oder 22 geogr. Meilen liegt. Dies ist unmittelbar westlich vom Vulkane die Entfernung der Mündung des Rio de Palmar wie gegen Nordwesten die Entfernung des kleinen Busen de las Sardinas und San Mateo, nahe beim Fluss Esmeraldas. In der übrigens mit Recht sehr belobten Karte der Provinz Quito von La Condamine und Maldonado sind leider die Küsten so falsch verzeichnet, dass die zuerst genannte Entfernung, gegen den Rio Esmeraldas hin, um mehr als 30 Bogenminuten falsch ist. Die Krümmung der Erde erlaubt für die Höhe des Pichincha einen Gesichtskreis von  $2^{\circ} 13'$  Halbmesser, ohne Refraction; mit dieser, wie sie unter dem Aequator gewöhnlich ist, etwa  $2^{\circ} 25'$ . Es bleibt also kein Zweifel übrig, dass man von dem Kamm des Vulkans weit in das Meer hineinsehen kann. Der Meerhorizont, welcher sich bekanntlich bis zur Höhe des Auges erhebt, so dass alle näheren Gegenstände auf der Meeresfläche projecirt erscheinen, liegt für Pichincha noch 56 Bogenminuten oder 14 geogr. Meilen jenseits des Littorals. Die dichten Urwälder der Yumbos und der ehemaligen, von vielen Strömen durchschnittenen *Governacion* de Esmeraldas, ergießen eine ungeheure Masse von Wasserdämpfen in die Atmosphäre. Daher fanden wir, als wir auf den Kamm des Gebirges gelangt waren, gegen SO., nach der Hochebene von Quito zu, den

reinsten wolkenleersten Himmel (das Saussuresche Cyanometer zeigte  $37^{\circ}$ ), während über der vegetationsreichen Fläche gegen Westen dickes Gewölk hing. In diesem Gewölk war eine einzige Oeffnung, und durch diese erblickten wir eine weite bläuliche Fläche. War es eine der dünnen Wolkenschichten, die ich über dem Ocean ausgebreitet am frühen Morgen auf dem Pic von Teneriffa und auf mehreren Gipfeln der Cordilleren gesehen, und deren obere Fläche oft ganz ohne alle Unebenheiten ist, oder war es (wie meine Begleiter behaupteten, und die Farbe anzudeuten schien) die Südsee selbst? Ich wage nicht zu entscheiden. Wenn der Meerhorizont über zwei Grad entfernt liegt, ist die Masse des von dem Wasser reflectirten Lichts so gering, daß durch den langen Weg, bis zu dem Gipfel eines Berges, der auch nur 15000 Fufs Höhe hat, der gröfsere Theil durch Absorption in der Atmosphäre verloren geht. Dann scheint die Gränze des Gesichtskreises nicht mehr die Luft selbst, auf einer Wasserlinie ruhend, zu seyn, sondern man sieht in das Leere, als wäre man in einem Luftball, zu welchem, nach Gay-Lussac's Erfahrung, Schallwellen höher als schwaches vom Horizont reflectirtes Erdenlicht gelangen.

Bei der sehr niedrigen Temperatur von  $3^{\circ}$  (in ungefähr gleicher Höhe und bei einer südlichen Breite von  $0^{\circ} 11'$  haben, in ihrer Hütte, die französischen Astronomen das Reaumur'sche Thermometer bei Nacht bis fast  $5^{\circ}$  unter den Gefrierpunkt sinken sehen) stand das Deluc'sche Fischbein-Hygrometer zwischen 12 und 1 Uhr im Schatten  $32^{\circ}$ . Diese grofse Trockenheit erhielt sich zu meinem Erstaunen auch dann, wenn wir kurz vorher in leichten Nebel, vorübergehend, gebüllt gewesen waren. Das Hygrometer stieg dann nicht über  $34^{\circ}$ . Die elektrische Spannung der Atmosphäre bot eine sonderbare Erscheinung dar: so lange wir nicht von Nebel umgeben waren, zeigte ein Volta'sches Elektrometer mit einem aufgeschrobenen metallischen Leiter, also 8 Fufs hoch

über dem Felsen, 3 Linien positiver Elektrizität. Es war unnüthig die Spitze mit rauchendem Schwamme zu bewaffnen. So wie wir aber in eine Nebelschicht traten, wurde plötzlich die Elektrizität negativ, etwa eine Linie, und ging dann abwechselnd während des Nebels vom negativen zum positiven über. Es war also wie ein kleiner, sonst unbemerkbarer Gewitterproceß in den Dunstbläschen, die wahrscheinlich in abgesonderten Schichten gelagert waren.

Von dem Pico de los Ladrillos, auf dem wir standen, geht ein schmaler Felskamm, ganz mit Bimsstein überschüttet, zu der etwas niedrigeren Neben-Kuppe, *Tablahuma*, einem vollkommenen Kegel. Der horizontale Kamm liegt 46 T. niedriger als der Ziegelberg, 34 T. niedriger als *Tablahuma*. Wo das Gestein sichtbar wird, ist es wieder dünngeschichtet, stark einfallend, dem Porphyrschiefer durch seine Absonderung ähnlich. Ich hatte mir zu meiner Reise von dem geschickten Mechaniker Paul in Genf, außer dem ziemlich unvollkommenen Cyanometer, den von Saussure gebrauchten sehr schönen Apparat zur Bestimmung des Siedpunktes auf großen Berghöhen anfertigen lassen. Ich benutzte das *Douilloire thermoscopique* nicht, wie nur zu oft von neueren Reisenden in Klein-Asien, Persien und der Bucharei geschehen ist, um Höhen nach einer schon 1739 von Le Monnier ausgeführten Methode zu bestimmen (der Fehler eines Fahrenheitschen Grades in der Bestimmung des beobachteten Siedpunktes kann einen Fehler von 340 Fufs Höhe nach sich ziehen); ich beobachtete vielmehr den Stand des Barometers, die Luft- und Quecksilbertemperatur und den Siedgrad des Wassers so oft ich konnte gleichzeitig, um Thatsachen zur Berichtigung der damals noch so schwankenden Deluc'schen Theorie von dem Siedpunkte zu sammeln. Als der Apparat eben aufgestellt war, entdeckten wir mit Bedauern, daß der Indianer, der das gewöhnliche Messerzeug trug, die Anhöhe noch nicht erreicht hatte. Glücklicherweise war heller Sonnenschein. Wir wußten, daß

eine wollige, von uns zuerst beschriebene Alpenpflanze aus der Familie der Compositen, eine Pflanze, die erst in 13500 Fufs zu wachsen anfängt, *Culcitium rufescens*, sehr leicht entzündliche, stets trockne Materie (*yesca*) darbietet. Dieser Frailejon von Pichincha ist nicht mit dem gleichnamigen und eben so wolligen Frailejon von Neu-Granada, einer Espeletia, zu verwechseln. Wir schroben das Objectiv aus einem grossen Dollond'schen Fernrohr ab und zündeten die Blattwolle des Culcitiums, das sich mit der Oberhaut wie ein Handschuh abziehen lässt, durch die Sonnenstrahlen an. Das Gefäss mit Schneewasser gefüllt, gab den Siedpunkt zu 187°,2 Fahr., etwas unter 69°,0 R. an. Das Barometer zeigte ganz in der Nähe, auf den Nullpunkt reducirt, 16 Zoll 4,64 Linien (altes französisches Maafs). Professor Poggendorf findet, dass meine Beobachtungen des Siedpunkts, nach einer auf Gay-Lussac's Versuchen gegründeten Tafel von August, entsprechen 199,4 Par. Linien, nach der auf Dalton's Versuchen gegründeten Tafel von Biot etwa anderthalb Linien mehr, 200,92 Par. Linien (die Quecksilbersäulen immer auf den Gefrierpunkt reducirt). Ich las, durch unmittelbare Beobachtung, auf dem Felskamme, der den Ziegelberg mit der Kuppe Tablahuma verbindet, an meinem Barometer 196,64 Par. Lin. (auf 0° reducirt), der Gay-Lussac-August'schen Tafel also näher als der Dalton-Biot'schen; man vergesse nicht, dass in diesen Beobachtungen ein Grad Fahrenheit schon 4,5 Linien Barometerhöhe entspricht. Wäre den jetzigen Tafeln und den Elasticitäts-Bestimmungen des Wasserdampfs unter 80° R. mehr zu trauen, so würde aus diesen Vergleichen folgen, dass ich den Südpunkt des Schneewassers in einem Gefäss, aus dem, nach Saussure's Vorschrift, die Dämpfe leicht entweichen könnten, doch um einige Bruchtheile zu hoch gefunden habe.

Der feuerspeiende Gipfel Rucupichincha war noch, wie ich schon oben bemerkt, in beträchtlicher Entfernung,

durch eine ungeheure Kluft von uns getrennt. Des Weges unkundig, wäre es unvorsichtig gewesen, daß wir nur auf drei Stunden Tageshelle rechnen konnten, den Versuch zu wagen, die Kluft, oder vielmehr das große Becken des *Sienea del Vulcan* zu umgehen. Ein zufälliger Umstand, so unwichtig er auch war, bewog meine Begleiter auf eine sehr baldige Rückkehr zu dringen. Ich war eine Zeit lang allein auf dem Kamm von Tablahuma geblieben, um den Versuch des Siedpunkts zu größerer Befriedigung zu wiederholen. Ermüdung nach zehnstündiger Wanderung zu Fuß auf steilen Wegen, Kälte und dichter Kohlendampf, eine Gluth, über die ich mich, um sie genau zu beobachten, unvorsichtig hingebeugt (weil, wie bekannt, in Höhen von nur 15 bis 16 Zoll Luftdruck die Flammen schwer zusammenzuhalten sind) verursachte mir Schwindel und Ohnmacht. Ich habe nie, bei größerer Anstrengung und viele tausend Fuß höher, vorher und nachher etwas Aehnliches erfahren. Der Kohlendampf wirkte gewiß mehr, als die unbedeutliche Höhe von 2356 T. Meine Begleiter, die auf dem östlichen Abhange standen, erkannten bald den Unfall und eilten mich aufzurichten, und durch etwas Wein zu stärken. Wir stiegen nun durch das Thal von Yuyucha langsam herab, und wurden, auf dem Rückwege, durch den Anblick des vom Monde herrlich erleuchteten Vulkans Cotopaxi erfreut. Unter allen Schneebergen ist es der, welcher (vielleicht wegen seiner vollkommenen Kegelform und wegen des gänzlichen Mangels an Unebenheiten der Oberfläche) am häufigsten ganz wolkenfrei bleibt. Wir gelangten schon um 7 Uhr Abends nach Quito.

Die Gebirgsart des Pichincha ist in der unteren Region von der oberen, den Bestandtheilen nach wahrscheinlich wenig verschieden, aber das minder feinkörnige Gemenge hat ein verschiedenes Ansehen. Ein Steinbruch (*Cantors*) nahe bei dem Panecillo (Javirac), einer freistehenden rundlichen Kuppe, unter der die Incas einen Stol-

len (Durchgang) nach Turubamba versucht haben, ist geognostisch von vielem Interesse. Das Gestein wird dort von dem Volke *Sandstein* genannt; es ist ungeschichtet, meist grünlichgrau, in einzelnen Massen rötlich und mit Blättchen schwarzen Glimmers sparsam gemengt. Ich hatte es auf der Reise einen feinkörnigen Grünsteinsporphyr genannt. Nach Gustav Rose's genauer und mehr wissenschaftlicher Bestimmung ist es ebenfalls ein Doleritgestein voll kleiner Poren. In der Grundmasse liegen weisse Krystalle von Labrador mit deutlich einspringenden Winkeln; und viele schwärzlichgrüne Krystalle von Augit. Hornblende ist nicht darin zu finden. In noch tieferem Niveau habe ich, in dem Boden der Stadt Quito selbst, bei der Kirche San Roque, in einer Ausgrabung von 15 Fufs Tiefe, in einem Thorlager, 8 bis 10 Zoll dicke Streifen von Bimsstein gefunden.

Am Schluss dieser ersten Expedition nach dem Vulkan Pichincha, mus ich noch der vielen scharfkantigen Blöcke erwähnen, welche am nordöstlichen Ende des langen Berges in der schönen Grasebene von Ñaquito zerstreut liegen, einer Ebene, welche durch die daselbst 1546 zwischen Gonzalo Pizarro und dem Vice-König Blasco Nuñez Vela gelieferten Schlacht berühmt geworden ist. Die Blöcke von ungeheurer Gröfse, scharfkantig und nicht porös, sind dem pechsteinartigen Gesteine von Guaguapichincha sehr ähnlich. Die Eingebornen nennen sie eine *Reventazon*, ein unbestimmtes Wort, mit dem sie die Folge einer vulkanischen Erschütterung wie auch Ausbruchphänomene bezeichnen. Die Blöcke liegen ziemlich reihenweise hinter einander, aber immer dicht am Fufs des Vulkans. Der Ort heifst Rumi-pamba. Ich glaube dafs die Blöcke vielleicht bei Erhebung des Berges, durch die Spalte Cundurquachana herabgestossen worden sind. Sehr auffallend war mir, dafs in derselben Richtung die kleine Hügelkette, welche die Ebene von Ñaquito oder Añaquito östlich begränzt, durch eine Spalte, die

die einen eigenen Namen (Boca de Nayon) führt, durchbrochen ist. Ich finde in meinem Tagebuche die Worte: dieselbe Kraft (Ursache), welche an dem Abhange des Vulkans das enge Thal Cundurguachana aufgerissen hat, wird auch wohl diese Spaltöffnung hervorgebracht haben. Die Boca de Nayon, ein natürliches Thor, führt in einen kleinen Kessel, dessen Boden 840 Fufs tiefer als die Ebenen der Blöcke liegt. Ein wohlhabendes Dorf, Guapulo, dessen schöne Kirche mit Säulen dorischer Ordnung geziert ist, liegt an dem engen Becken. Das Ganze gleicht einer offenen Gangkluft, und man kann sich kaum der Besorgniß erwehren, daß in einem Lande, welches so großen Revolutionen der Erdoberfläche noch immer ausgesetzt ist, die Bergkluft sich einmal schliesen, und Dorf und Kirche mit dem wunderthätigsten aller Heiligen-Bilder von Quito spurlos in Schutt vergraben werde.

---

II. *Neue Beobachtungen über Erregung und Aufhebung der Passivität im Eisen; von Professor C. F. Schönbein.*

---

In den Heften 2 und 4 der Annalen von 1836 ist von mir der Thatsache erwähnt worden, daß, wenn das eine, durch Glühen angelaufene, Ende eines Eisendrahtes in gewöhnliche Salpetersäure gebracht und hierauf dessen anderes Ende in die gleiche Flüssigkeit getaucht wird, dieses passiv gegen die Säure sich verhalte, vorausgesetzt jedoch, beide Enden reichen in ein und eben dasselbe, mit Säure gefüllte Gefäß. Nach Faraday's und meinen eigenen Beobachtungen entsteht beim Eintauchen des zweiten (natürlichen) Endes ein nur wenige Augenblicke dauernder Strom von der Art, daß das geglühte Ende

zu dem gewöhnlichen wie negativ zu passiv sich verhält. Es werden die Leser der Annalen sich ferner derjenigen meiner Beobachtungen erinnern, welcher gemäß ein als positiver Pol dienender Eisendraht unter gegebenen Umständen passiv ist. Ich war nun begierig zu sehen, ob Eisen auch in den passiven Zustand sich versetzen lasse, wenn die beiden Enden des Drahtes in verschiedene, mit Säure gefüllte, aber durch einen Asbeststreifen mit einander verbundene Gefäße in erwähnter Ordnung eingetaucht werden. Wie kurz dieser Streifen und wie stark von Säure durchdrungen derselbe auch war, nie konnte unter diesen Umständen die Passivität im zweiten Ende hervorgerufen werden. Ich verband die beiden Gefäße durch mit Salpetersäure gefüllte Heber von verschiedener Länge, z. B. von 4" bis zu 2', ohne ein anderes Resultat zu erreichen. Auch bei Anwendung von Platindraht, als Verbindungsmittel beider Gefäße, zeigten sich die gleichen Erscheinungen, wie in den vorigen Fällen. Diente aber ein gewöhnlicher Eisendraht als positiver Pol einer, aus wenigen Paaren bestehenden Bechersäule, und wurde diese mit jenem geschlossen, so trat die Passivität des Eisens ein, mochten die beiden Gefäße durch Asbeststreifen, mit Säure gefüllte Heber, oder durch Platindraht mit einander communiciren.

Merkwürdigerweise werden ganz andere Resultate als die zuerst angeführten erhalten, wenn man die beiden Gefäße durch ein Metall verbindet, welches von der Salpetersäure angegriffen wird, Resultate, welche, wie die Folge zeigen wird, nicht unwichtige Folgerungen zulassen. Um die Thatsachen möglichst klar und kurz darzulegen, mache ich von den auf Taf. I befindlichen Figuren 10 und 11 Gebrauch.

1). In  $A$  und  $B$ , Gefäße, Salpetersäure von 1,8 enthaltend, läßt man die beiden Enden eines Messing- oder Kupferdrahtes eintauchen; bringt man hierauf das geglühte Ende  $E$  eines Eisendrahtes  $EF$  in  $A$  und dann



das unveränderte Ende  $F$  in  $B$ , so wird  $F$  passiv.  $CPD$  kann mit jedem Metall verwechselt werden, das von der Säure angegriffen wird. Auch kann der Theil  $P$  Platin oder Gold seyn; sind nun die in  $A$  und  $B$  eintauchenden Enden  $C$  und  $D$  von der Säure angreifbare Metalle, so wird  $F$  bei seinem Eintauchen immer passiv, vorausgesetzt jedoch, das geglühte Ende  $E$  werde zuerst in  $A$  gebracht.

2) Ist  $CPD$  ein Eisendraht, das Ende  $C$  thätig,  $D$  aber passiv, und bringt man in  $A$  das geglühte Ende  $E$  eines Eisendrahtes  $EF$  und hierauf das gewöhnliche Ende  $F$  in  $B$ , so wird auch in diesem Falle  $F$  passiv. Das passive Ende  $D$  kann auch Platin oder Gold seyn.

3) Ist alles gerade so wie im vorhergehenden Falle, das Ende  $E$  aber, anstatt geglüht, in seinem gewöhnlichen Zustande wie  $F$ , und taucht man  $E$  erst in  $A$  und  $F$ , dann in  $B$ , so wird  $F$  ebenfalls passiv. Wie viele Eisendrähte man nach der vorgeschriebenen Weise auch eintaucht, alle ihre Enden in  $B$  werden sich passiv verhalten, während die in  $A$  eintauchenden activ sind. Mit andern Worten, alle eingetauchten Drähte werden sich gerade so verhalten, wie  $CPD$ .

4) Ist  $CPD$  ein Eisendraht, dessen Ende  $C$  thätig,  $D$  passiv (durch vorheriges Eintauchen in rauchende Salpetersäure so gemacht), und bringt man in  $B$  das natürliche Ende  $F$  eines Eisendrahtes  $EF$  und dann in  $A$  das ebenfalls gewöhnliche Ende  $E$ , so wird in dem gleichen Augenblick, wo  $E$  in die Säure taucht, nicht nur es selbst, sondern auch  $D$  activ, und es befinden sich überhaupt unter diesen Umständen alle eintauchenden vier Enden in Thätigkeit. Wie groß auch in den Gefäßen die Anzahl der Drähte seyn mag, ähnlich dem von  $CPD$ , so werden alle ihre passiven Enden in  $B$  gleichzeitig mit  $D$  und  $E$  thätig, mögen sich die Drähte irgendwo berühren oder nicht.

5) Läßt man die vier Poldrähte von zwei gleichen Bechersäulen (jede etwa aus vier voltaschen Paaren bestehend) in zwei, gewöhnliche Salpetersäure haltende Gefäße in der Art eintauchen, daß der positive Poldraht der einen und der negative Poldraht der andern Säule in ein und dasselbe Gefäß reichen, und bringt nun zuerst das geglühte Ende eines Eisendrahtes in die Säure des einen Gefäßes, und hierauf das andere, d. h. das natürliche Ende des gleichen Drahtes, in die Säure des zweiten Gefäßes, so wird dieses Ende sich passiv verhalten. Merkwürdigerweise tritt unter diesen Umständen die Passivität des Eisens nur dann ein, wenn das gewöhnliche Drahtende aufgebogen in die Säure gebracht wird, und zwar so, daß die Biegung vor dem eigentlichen Ende eintaucht. Wird eine solche Biegung nicht angebracht, so verhält sich das natürliche Ende immer activ. Es ist hiebei natürlich völlig gleichgültig, in welches der beiden Gefäße man zuerst das geglühte Ende des Eisendrahtes tauchen läßt; vorausgesetzt nämlich, die Strömung beider Säulen seyen sich merklich gleich. Im Falle ihrer Ungleichheit also, z. B. bei Anwendung einer größeren Anzahl von voltaschen Elementen für die eine als für die andere Säule, alles übrige sonst gleich, verhalten sich, wie leicht zu erachten, die beiden Gefäße, in welche die Poldrähte tauchen, keinesweges mehr gleich, und es wird das natürliche Ende des Eisendrahtes nur in dem Falle passiv, wenn dessen geglühtes Ende in dasjenige Gefäß reicht, worin sich der positive Poldraht der kräftigeren Säule befindet.

Versuchen wir nun eine Erklärung der angegebenen Thatsachen. Zu diesem Behufe wollen wir zuerst die Frage beantworten, warum das natürliche Ende eines Eisendrahtes nicht passiv werde, wenn das geglühte Ende des gleichen Drahtes in ein anderes Gefäß taucht, als dasjenige, worin sich ersteres Gefäß befindet, beide Gefäße aber durch die leitenden Körper, Asbeststreifen, mit

Säure gefüllte Heber oder Platin verbunden sind. Es ist klar, daß durch derartige Verbindungen beide Gefäße, in Bezug auf Leitung eines elektrischen Stromes überhaupt, in ein einziges verwandelt werden. Indem wir nun von der Annahme ausgehen, daß die Passivität des Eisens immer dadurch hervorgerufen werde, daß ein elektrischer Strom aus dem Metalle in die dasselbe umgebende Salpetersäure trete, oder, um mit Faraday zu reden, daß der Eisendraht die Rolle der Anode spiele, und indem wir ferner annehmen, daß der durch das Eisen gehende Strom von einer bestimmten Stärke seyn muß, wenn er besagte Wirkung hervorbringen soll, so erklärt sich das Nichtpassivwerden des natürlichen Endes des Eisendrahtes unter den angegebenen Umständen, durch die Voraussetzung, daß der bei dem Eintauchen dieses Endes entstehende Strom zu schwach ist, um die Passivität zu erregen. Daß diese Annahme begründet ist, erhellt aus der obigen Angabe, welcher gemäß der Eisendraht wirklich passiv wird, wenn man den Strom einer Säule von nur wenigen voltaschen Elementen zu Hülfe nimmt. An und für sich aber ist der Strom, den der eingetauchte Drahttheil erzeugt, stark genug, um die Passivität hervorrufen zu können, denn bedienen wir uns eines mit Salpetersäure gefüllten Gefäßes *G*, Fig. 11 Taf. 1, und tauchen wir zuerst das geglühte Ende *p* eines Eisendrahtes *pn* in die Flüssigkeit ein und lassen das natürliche Ende *n* dahin folgen, so wird bekanntlich *n* passiv, welcher Zustand hervorgerufen wird durch den Strom, dessen Richtung durch die Pfeile bezeichnet ist. Dieser Strom nimmt aber offenbar seinen Ursprung in *p*. Bei Anwendung von zwei, durch leitende Körper mit einander verbundene Gefäße hat nun der in *n* erzeugte Strom einen weiten Weg zu durchlaufen. Ist z. B. diese Verbindung durch einen mit Säure angezetzten Asbeststreifen oder mit Säure gefüllten Heber bewerkstelligt, so muß der Strom durch die Säure beider Gefäße und die zwi-

schen ihnen liegende Flüssigkeit gehen. Nach den neueren Versuchen von Faraday (siehe *Philosophical Magazine*, Vol. VI p. 315 §. 1025) bleibt ein Strom gleich stark, bewege er sich durch eine grössere oder geringere Masse einer leitenden Flüssigkeit; diesem gemäß sollte also der Strom von  $n$  mit ungeschwächter Energie, z. B. durch die Säure des Hebers gehen,  $n$  also passiv werden, was indessen, wie schon bemerkt, nicht der Fall ist. Es scheint daher, daß dieser Strom doch irgendwie geschwächt werde; mit dem Galvanometer habe ich indessen in dieser Beziehung noch keine Vergleichung angestellt. Daß bei Anwendung von Platindraht, als Verbindungsmittel der Gefäße, die Passivität nicht eintritt, erklärt sich leicht; denn aus den Versuchen De la Rive's und Faraday's weiß man, daß die Stärke des Stromes einer schwachen Säule bedeutend vermindert wird, wenn derselbe aus einer Flüssigkeit in Platin einzudringen oder von diesem heraus in die Flüssigkeit zu gehen hat. Der in  $n$  erzeugte Strom hat also zunächst die Säure des einen Gefäßes zu durchlaufen, dann in das Platin einzudringen, von da wieder herauszutreten und die Säure des zweiten Gefäßes zu durchgehen, ehe er wieder bei  $n$  anlangt. Der Verlust des ohnehin schwachen Stromes erklärt sich also in dem vorliegenden Falle zur Genüge. Wir gehen nun zur Erörterung der unter 1 bis 5 angegebenen Thatsachen über. Was nun die unter 1. enthaltene betrifft, so erinnere ich zunächst an die von vorhin erwähnten Naturforschern gemachten Erfahrungen hinsichtlich des Widerstandes, den Metalle einem Strome leisten, wenn dieselben ihm in einer leitenden Flüssigkeit in den Weg treten. Ihren Beobachtungen, und namentlich Faraday's, zufolge, ist dieser Widerstand, also die Verminderung der Stärke des Stromes äußerst gering oder Null, wenn die interponirenden Metalle von der Flüssigkeit, durch welche der Strom geht, angegriffen werden. In dieser chemischen Beziehung der

Metalle zu der den Strom leitenden Flüssigkeit liegt nun auch offenbar die Erklärung der in Rede stehenden Thatsache. Besteht der Verbindungsdraht  $CPD$  aus einem von der Salpetersäure angreifbaren Metalle, so erfährt der in  $F$  entstehende Strom von Seite  $D$  keine Schwächung, und eben so wenig, wenn der Strom aus  $C$  in die Säure von  $A$  tritt. Dafs ein Metall genannte Eigenschaften, nämlich die Fähigkeit, den Strom aus der Flüssigkeit aufzunehmen, und das Vermögen, auf die gleiche Flüssigkeit chemisch zu wirken, nicht zufällig in sich vereinigt, sondern dafs das eine Verhalten das andere bedingt, wird um so weniger bezweifelt werden dürfen, als wir bei den verschiedenartigsten Metallen diese beiden Eigenschaften ohne irgend eine Ausnahme antreffen. Wodurch wird nun aber dieser Zusammenhang begründet? Man könnte glauben, dafs z. B. die in dem vorliegenden Falle um das von der Salpetersäure angegriffene Ende  $D$  sich bildende Nitratlösung einen ungehinderten Uebergang des Stromes aus der Säure in  $D$  und eine gleiche bei  $C$  vorhandene Lösung den Wiederaustritt aus diesem in die Flüssigkeit vermittelte. Folgende Thatsache scheint aber zu beweisen, dafs dem nicht so sey. Sind nämlich die Enden  $C$  und  $D$  Platin, und versetzt man die in den Gefäfsen sich befindende Salpetersäure z. B. mit Kupfernitrat, so wird nichts destoweniger das natürliche Ende  $E$  thätig; was nicht der Fall seyn würde, wenn das Kupfernitrat das Eindringen des Stromes in das Platin erleichterte. Ja ich habe sogar gefunden, dafs wenn z. B.  $C$  und  $D$  aus Kupfer bestehen, durch absichtliche oder gelegentliche Anhäufung des Nitrates dieses Metalles in der Säure der Gefäfsse, der Uebergang des in  $F$  erzeugten Stromes aus der Säure in  $D$  und aus  $C$  in die Säure so sehr gehemmt wird, dafs  $F$  nicht mehr passiv werden kann; das Kupfer in dieser Beziehung also selbst dem Platin oder irgend einem von der Salpetersäure unangreifbaren Metalle gleich wird. In einer qualitativen Verän-

derung der Salpetersäure, veranlaßt durch die theilweise Auflösung der Metalle in ihr, ist demnach der Zusammenhang oben erwähnter Eigenschaften um so weniger zu suchen, als dadurch die Schwierigkeiten für den Fortgang des Stromes noch vermehrt werden. Ein anderer Umstand ist es noch, der möglicherweise den fraglichen Zusammenhang begründen könnte. Es ist klar, daß, wenn die Enden *C* und *D* irgend ein von der Salpetersäure angreifbares Metall, z. B. Kupfer oder Messing sind, und das geglühte Ende *E* des Eisendrahtes *EF* in *A* und dann das natürliche Ende *F* in *B* gebracht wird, im Augenblicke des Eintauchens von *F* drei Ströme entstehen. Zwei derselben entspringen an den eintauchenden Enden *C* und *D*, sind continuirlich und bewegen sich in entgegengesetzten Richtungen; der dritte nimmt seinen Ursprung in *F*, dauert nur einen Augenblick, und ist eben derjenige Strom, welcher in *F* die Passivität hervorruft. Derselbe bewegt sich von *F* aus durch die Säure von *B* nach *D* und *C*, und von diesem aus durch die Säure von *A* und das geglühte Ende *E* zurück nach *F*. Die beiden ersten in *C* und *D* entstehenden Gegenströme, in sofern sie an Stärke gleich sind, heben sich allerdings gegenseitig auf; aber es fragt sich dann doch, ob das daraus resultirende dynamisch-elektrische Gleichgewicht in jeder Beziehung der absoluten Abwesenheit einer elektrischen Strömung gleich zu setzen sey, mit anderen Worten: ob Gegenströme nicht die Wirkung haben könnten, den Widerstand entweder gänzlich aufzuheben oder doch wesentlich zu vermindern, dem ein Strom beim Ueberschritt aus der Säure in das Metall, wie auch beim Uebergang aus dem Metall in die Säure begegnet. Durch die Annahme einer solchen Wirkung von Gegenströmen würde wenigstens der bestehende Zusammenhang zwischen dem angeführten chemischen und elektrodynamischen Verhalten eines Metalles erklärlich. Im Interesse der Wahr-

heit muß ich jedoch hier einer Thatsache gedenken, welche erwähnter Hypothese nicht ganz günstig zu seyn scheint. Werden vier, mit gewöhnlicher Salpetersäure gefüllte Gefäße so durch Metalldrähte verbunden, daß in das zweite und dritte Gefäß die beiden Enden eines Platindrahtes, in das erste und zweite, wie auch in das dritte und vierte, die Enden von Messingdrähten tauchen, während das erste und vierte Gefäß in keiner metallischen Verbindung stehen, und taucht man nun das geglähte Ende eines Eisendrahtes in das erste, das natürliche Ende des gleichen Drahtes in das vierte Gefäß oder umgekehrt, so wird in beiden Fällen das natürliche Ende thätig. Unter den gegebenen Umständen haben wir aber an den Platinenden, wie an den Enden der übrigen Drähte, im Augenblicke der Verbindung der beiden äußersten Gefäße durch das Eisen, zwei Gegenströme erzeugt, durch die in die Säure eintauchenden Messingenden. Es sollte nun, obiger Hypothese zufolge, der durch das Eintauchen des natürlichen Eisendrahtendes hervorgebrachte Strom ohne Widerstand aus der Säure in das Platin, und umgekehrt, treten, wovon aber, wie aus dem Thätigwerden des Eisens erhellt, gerade das Gegentheil geschieht. Es besteht freilich zwischen dem Platin und dem von der Säure angegriffenen Metall immer noch der Unterschied, daß jenes keine selbstthätig elektrische Rolle spielt, sondern nur die anderwärts erzeugten Ströme in sich aufnimmt, während dieses die Quelle zweier Gegenströme ist. Und dieser Unterschied im Zustande beider Metalle könnte möglicherweise doch ein verschiedenes Verhalten derselben begründen in Beziehung auf die Leichtigkeit, mit welcher sie einen Strom aus der sie umgebenden Säure aufnehmen. Ehe ich zur Erörterung der übrigen oben erwähnten Thatsachen übergehe, glaube ich noch des Umstandes erwähnen zu sollen, daß die angreifbaren Enden *C* und *D* nicht gleich tief in der Säure der

Gefäße *A* und *B* stehen, auch nicht aus gleichen Metallen bestehen müssen, wenn unter den bei 1) angegebenen Umständen das natürliche Ende *E* passiv werden soll.

Die unter 2) aufgeführte Thatsache erklärt sich wohl durch Folgendes. In dem Augenblick, wo *F* in *B* eintaucht, durchkreisen die Kette zwei Ströme in gleicher Richtung; der eine in *C* entspringend und durch die Säure nach *E* gehend, der andere in *F* entstehend, von nur augenblicklicher Dauer, und durch die Säure nach *D* gehend. Der letzte Strom würde nun, wie wir vorhin gesehen haben, durch den ihm bei den passiven Enden *D* und *E* begegnenden Widerstand so geschwächt werden, daß er, in *F* wieder angelangt, dieses nicht mehr in den passiven Zustand zu versetzen vermöchte; indem aber der in *C* entstehende Strom sich zu ihm gesellt, erhält er die zur Passivitätserregung nöthige Stärke.

Was nun den unter 3) enthaltenen Fall betrifft, so ist dessen Erklärung leicht, nach den über 1) gemachten Bemerkungen. Der durch das Eintauchen von *F* erzeugte Strom erleidet, indem nur das Ende *D* unthätig ist, offenbar auch nur einen halb so großen Widerstand, als wenn zu gleicher Zeit auch noch *E* passiv wäre, oder, was das Gleiche ist, aus Platin bestände (denn passives Eisen und Platin verhalten sich in dieser Beziehung auf einerlei Weise), der aus diesem Widerstande bei *D* sich ergebende Verlust ist aber nicht so groß, um den Strom unter die für die Passivitätserregung nöthige Stärke herabzubringen. Genau betrachtet, ist dieser dritte Fall, eigentlich ganz gleich mit dem ersten, denn in beiden hat der in *F* entstandene Strom einen und denselben Widerstand, also auch die gleiche Schwächung zu erleiden; im ersten Falle findet nämlich dieser Widerstand an dem geglühten oder passiven Ende *E*, im dritten Falle aber an dem passiven Ende *D* statt, welches *E* vollkommen gleich ist. Auch in Bezug auf Gegenströme läßt sich von dem vorliegenden Falle das Gleiche, was von 1, sagen.



In diesem nehmen dieselben in  $C$  und  $E$  ihren Ursprung. Auf einen nicht unwichtigen, bei 3) vorkommenden Umstand muß hier noch aufmerksam gemacht werden. Hat man das Ende  $D$  nicht durch Glühen, sondern durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure passiv gemacht, so sollte man glauben, daß beim Eintauchen von  $F$  in  $B$  das Ende  $D$  activ würde, denn für den in  $F$  entstehenden Strom ist  $D$  die Kathode, oder es verhält sich  $D$  zu  $F$  wie negativ zu positiv; da aber  $D$  nicht activ wird, so folgt hieraus, daß natürliches Eisen zur Erregung seiner Passivität einen schwächeren Strom nöthig hat, als derjenige ist, durch welchen passives Eisen zur chemischen Thätigkeit bestimmt wird. Die Richtigkeit dieser theoretisch nicht unwichtigen Folgerung habe ich übrigens auch durch unmittelbare Versuche ausgemittelt. Wie leicht einzusehen ist, beruht aber gerade auf diesem Umstand die Möglichkeit der Passivirung des natürlichen Eisens durch das passive Metall, oder die Mittheilung der Passivität von Eisendraht zu Eisendraht. Neben mir z. B. in dem vorliegenden Falle an, die Kathode  $D$  würde durch den Strom, welcher in dem natürlichen Ende  $F$  (der Anode dieses Stromes) die Passivität erregt, thätig gemacht, so müßte nothwendig in dem Augenblicke des Eintretens dieser Thätigkeit an  $D$  ein Strom entstehen, zu welchem sich nun  $F$  als Kathode verhielte, d. h. es müßte  $F$  als solche selbst thätig werden. Das Gleiche läßt sich auch von dem einfachen Falle sagen, wo natürliches Eisen durch voltasche Combination mit passivem Eisen selbst passiv wird. Es sey in Fig. 11 Taf. I  $p$  das durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure passiv gemachte Ende eines Eisendrahtes  $pn$ ,  $n$  das natürliche und nach  $p$  in gewöhnliche Salpetersäure eingetauchte Ende des gleichen Drahtes; für den bei  $n$  entstehenden Strom ist  $p$  die Kathode. Würde nun der gleiche Strom, der  $n$  passiv macht, auch das passive  $p$  zur chemischen Thätigkeit bestimmen, so müßte bei  $p$

dadurch ein Strom entstehen, für welchen  $n$  die Kathode wäre, und es würde deshalb auch  $n$  thätig werden. Aus dem Gesagten ergibt sich daher die allgemeine Folge, daß gewöhnliches Eisen durch voltasche Combination mit dem passiven Metall nie in den passiven Zustand versetzt werden könnte, wenn die Erregung und Aufhebung dieses Zustandes durch einen gleichen Strom bewerkstelligt würde. Gehen wir nun zur Würdigung der unter 4) angegebenen Thatsache über. Weshalb in diesem Falle die beiden Enden  $E$  und  $F$  bei ihrem Eintauchen thätig werden, ergibt sich aus folgender Betrachtungsweise. So lange  $F$  allein eintaucht, ist noch keine Strömung möglich, und es befindet sich dieses Ende ganz in dem nämlichen Zustande, in welchem jeder gewöhnliche, in Salpetersäure eintauchende Draht ist. Wird nun auch das andere Ende  $E$  in die Säure von  $A$  eingeführt, so ist klar, daß im Augenblicke seines Eintauchens die beiden in  $F$  und  $C$  entstehenden Ströme eintreten und dasselbe zur Kathode machen; welchem Umstande nun eben sein Thätigwerden zuzuschreiben ist. Was die zu gleicher Zeit stattfindende Activirung des positiven Endes  $D$  betrifft, so wird dieselbe offenbar veranlaßt durch den in  $F$  entstehenden Strom, für welchen  $D$  Kathode ist. Dieser Strom würde nun, wären  $C$  und  $E$  unthätige, z. B. Platin- oder passive Eisenenden, eine so starke Schwächung erleiden, daß er, in  $D$  angelangt, dieses nicht mehr zur chemischen Thätigkeit bestimmen könnte, wie wir dies bei einem früheren Falle gesehen haben. Da aber der Strom ohne Widerstand aus dem thätigen  $C$  in die Säure von  $A$  und von dieser in das thätige  $E$  tritt, so erreicht er  $D$  in einer Stärke, hinreichend, um dasselbe thätig zu machen. Da im vorliegenden Falle auch wieder eine Gegenströmung stattfindet, indem die Ströme von  $C$  und  $E$  in einer entgegengesetzten Richtung sich bewegen, so ließe sich auch hier wieder annehmen, daß durch diesen Umstand der Widerstand bei  $C$  und

*E* aufgehoben würde. Noch muß ich hier der Thatsache erwähnen, daß *D* auch activ wird, wenn *E* vor angestelltem Versuche passiv gemacht worden ist oder aus Platin besteht. In diesem Falle würde nun der Strom von *F*, wegen des Verlustes, den er unter angegebenen Umständen erleidet, nicht mehr zur Activirung von *D* hinreichen; dieser Verlust wird aber gedeckt durch den in *C* entstehenden Strom, der mit demjenigen von *F* einerlei Richtung hat; und für welchem *D* also ebenfalls Kathode ist. Die unter 2) angeführte Thatsache bietet gerade den entgegengesetzten Fall von dem zuletzt erwähnten dar; denn wie in jenen zwei Ströme, für welche *F* die Anode ist, zur Erregung der Passivität von *F* concurriren, so in diesem für die Activirung von *D*.

Was nun endlich die unter 5) angeführten Thatsachen betrifft, so scheinen sie mir noch von so räthselhafter Art zu seyn, daß jetzt eine genügende Erklärung derselben vielleicht außer Frage ist. Ich will jedoch einige Andeutungen behufs einer solchen versuchen. Die oben beschriebene Anordnung beider Säulen ist so, daß sie einen geschlossenen Kreis oder Kette bilden. Läßt man nun in die beiden mit Salpetersäure gefüllten und die Platindrähte aufnehmenden Gefäße die beiden Enden eines Metalldrahtes eintauchen, so werden diese Enden in keinem elektrischen Gegensatze zu einander stehen; denn der Strom der Säulen geht durch die Säure beider Gefäße; beide Enden des besagten Drahtes sind gleichzeitig Anoden und Kathoden, also eigentlich keines von beiden. Daraus folgt nun, daß der Strom der Säulen keinen Einfluß auf die Enden des Eisendrahtes ausüben kann, und daß die Passivirung des Eisens, unter den angegebenen Umständen, einzig und allein dem Strome zuzuschreiben ist, der beim Eintauchen des natürlichen Endes des Eisendrahtes entsteht. Dieser Strom hat nun aber, ehe er wieder in das Eisen zurückkehrt, zu wiederholten Malen von der Salpetersäure in die aus Platin

bestehenden Poldrähte und aus diesen wieder in die Säure zu treten. Ein solcher Ein- und Austritt sollte aber, obigen Erfahrungen gemäß, den Strom so sehr schwächen, daß er unvernünftig wäre, das natürliche Ende des Eisendrahtes passiv zu machen. Nichts destoweniger wird aber dieses Ende passiv, folglich hat auch besagter Strom während seines Kreisens nichts von seiner Energie verloren. Es fragt sich nun, wodurch dann für ihn die bekannten Widerstände aufgehoben worden sind. Ich kann auf diese Frage nur mit der Vermuthung antworten, daß es der Strom der Säule ist, der auf eigene Kosten dem an dem Eisendrahtende entstehenden freie Bahn macht. Daß dieses Drahtende vor dem Versuche aufgebogen werden muß wenn es passiv werden soll, scheint, theilweise wenigstens, seinen Grund in der Verschiedenheit zu haben, welche zwischen einer frischen und alten Oberfläche besteht; denn feilt man die Biegung vor dem Entweichen an, so wird sie activ, gerade so, als wenn man das spitze und frisch abgekneipte Ende eintaucht. Jedoch scheint auch der Grad der Rauigkeit der Oberfläche des Metalles einen Einfluß auszuüben, da, meinen Erfahrungen zufolge, Eisen mit glatter Oberfläche durchschnittlich leichter in den passiven Zustand sich versetzen läßt, als Eisen, das der Säure eine raue Oberfläche oder Spitzen darbietet. Ich habe aber Ursache zu glauben, daß selbst frisch gefeiltes und sehr rauhes Eisen durch die bei 5) angegebene Weise activ würde, wenn die Zahl der Elemente der beiden Säulen ziemlich groß wäre. Was nun die weitere bei 5) angegebene Thatsache betrifft, daß bei ungleicher Anzahl der Plattenpaare der beiden Säulen nur dann das natürliche Ende des Eisendrahtes passiv wird, wenn das geglühte Ende des letzteren in das Gefäß eintaucht, welches den passiven Poldraht der kräftigen Säule aufnimmt, so findet dieselbe wohl ihre Erklärung in dem Umstande, daß in diesem Falle das geglühte Ende die

Kathode, das natürliche Ende aber die Anode eines Stromes ist, oder daß das natürliche Ende in elektrischer Beziehung in dem nämlichen Zustande sich befindet, in dem ein Eisendraht ist, welcher den positiven Pol einer Säule bildet. Ein solcher aber, wie ich dieß in einer früheren Arbeit schon gezeigt habe, verhält sich gegen Salpetersäure passiv.

Wie interessant nun auch die in dieser Abhandlung besprochenen Thatsachen an und für sich selbst sind, und wie schön sie sich in mehrfacher Beziehung an diejenigen anreihen lassen, von denen in früheren Heften der Annalen die Rede war, so sind sie doch nicht von der Art, um uns zu einer genaueren Einsicht in das so räthselhafte Wesen der Passivität des Eisens zu führen. Was sie indessen aufs Neue beweisen, ist das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen den Erscheinungen von Activität und Passivität des erwähnten Metalles und den elektrischen Strömungen, die in demselben stattfinden.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß eine briefliche Mittheilung an Hrn. Faraday, in welcher von oben erwähnten Thatsachen die Rede, und die im Januarhefte des *Philosophical Magazine* abgedruckt ist, durch voranstehende Arbeit wesentlich berichtigt wird; jedoch nicht sowohl in Bezug auf Thatsachen als auf die über dieselben gemachten Bemerkungen.

### III. *Neue Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure und Wasser.*

Diese kürzlich von v. Bonsdorff entdeckte Verbindung erhält man im Allgemeinen, wenn man Bleioxyd, übergossen mit Wasser, längere Zeit stehen läßt; das Bleioxyd schwillt dabei auf, und zerfällt zu einem, in der Flüssigkeit leicht sich aufschlammenden Stoff. v. B.

erhielt ihn in Form einer Vegetation, bestehend aus Blattschuppen, als er erstlich eine reine Bleischeibe, gehängt in einer Glocke, worin die Luft beständig dem Maximo von Feuchtigkeit erhalten wurde, sich oxydiren liefs. Nachdem dies geschehen, schabte er Strecke der Scheibe rein und bedeckte sie mit einer 1/2 Zoll hohen Lage lufthaltigen destillirten Wassers. ] auf schlofs von dieser eine Vegetation an, welche dem Hydro-Carbonat bestand. Als dieses zerrieben auf der suboxydirten Fläche ausgebreitet wurde, so von jedem Punkt derselben, durch eine elektro-chemische Wechselwirkung zwischen dem Hydro-Carbonat dem Suboxyd, eine neue Vegetation an. V. B. fand eses Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Bleioxyd	86,51	86,94	2
Wasser	3,55	3,78	1
Kohlensäure	9,93	9,28	1

entsprechend der Formel  $PbH + PbC$ . Diese Verbindung besitzt nicht die Eigenschaft des Deckens. Man hat noch auf dieselbe eine Bleiweifsbereitung gegründet (*London Journ. of Arts*, Aug. 1833, p. 146) darin bestehend, dafs man, Bleikörner in einem Gefäfs mit Wasser so lange herumrollt, bis sie einander zu einem feinen Pulver abgenutzt haben, und hierauf das Wasser gemengte Pulver in einem offenen Gefäfs freiwillig eintrocknen läfst, wobei das Blei sich oxydirt und kohlensäuert. Vermuthlich wird dabei das zuerst gebildete Hydro-Carbonat auf Kosten der Kohlensäure in Luft allmählig in vollkommen gesättigtes kohlensaures Bleioxyd verwandelt (Berzelius's Jahresbericht, No. p. 146).

IV. *Ueber die Scheidung des Iridiums zum technischen Gebrauch im Großen, aus den Rückständen von der Ausscheidung des Platins in Petersburg; vom Geheimen Bergrath Frick.*

Drei Pfund Rückstände von der Ausscheidung des Platins wurden in einem eisernen Mörser möglichst fein gestoßen und gesiebt. Es blieben etwa  $1\frac{1}{4}$  Loth grobe, schwarze, metallischglänzende Körner zurück, die so hart waren, daß sie Eindrücke in den gußeisernen Mörser und in die geschmiedete eiserne Mörserkeule machten, ohne sich in Pulver zu verwandeln. Diese groben Körner, die aus Osmiumirid bestehen, wurden zu einer besondern Bearbeitung zurückgelegt. Das feingesiebte Pulver wurde auf einem Reibstein von weißem Quarz mit einem eben solchen Läufer und destillirtem Wasser feingerieben, getrocknet und zu der nachfolgenden Arbeit aufbewahrt.

2 Pfund  $30\frac{1}{4}$  Loth des feingeriebenen schwarzen Pulvers wurden mit dem gleichen Gewicht chemisch reinen gepulverten Salpeters gemengt. Das Gemenge wurde in sieben cylindrische Porcellanschmelztiegel vertheilt, wovon jeder 5 Zoll hoch, rund und oben von drei Zoll Durchmesser war. Die Tiegel waren etwas über die Hälfte angefüllt. Ein solcher mit dem Gemenge angefüllter Porcellanschmelztiegel wurde in einen hessischen Schmelztiegel gesetzt, dieser mit einem Deckel zugedeckt und im Schmelzofen mit Holzkohlen langsam angefeuert. Das Feuer muß behutsam regiert werden, damit der Inhalt des Tiegels, wenn er in's Glühen kommt, nicht herauschäumt. Das Schmelzfeuer wird so lange fortgesetzt, bis sich kein Sauerstoffgas mehr aus der schmelzenden Mischung entwickelt, was man leicht daran erkennt, wenn

keine Flamme am Ausgufs des Tiegels vom verbrennenden Kohlenwasserstoffgas der Holzkohlen mehr sichtbar ist. — Der Tiegel mufs alsdann langsam abkühlen, und wird, wenn dies geschehen, bei Seite gestellt.

Wenn alle sieben Porcellanschmelztiegel mit ihrem Inhalt nach einander auf diese Weise abgeschmolzen und erkaltet sind, so wird jeder Porcellantiegel einzeln in einen Porcellannapf mit drei Quart kochenden destillirten Wassers gelegt, und, nachdem der schwarze Inhalt des Tiegels aufgeweicht, mit einem eisernen Spatel möglichst rein herausgekratzt, der Schmelztiegel mit heifsem destillirten Wasser so lange nachgespült, bis sich nichts Schwarzes mehr von seinen inneren Wänden ablöst, und dann fortgeworfen. Auf gleiche Weise wird mit allen sieben Porcellanschmelztiegeln verfahren.

Die in den Porcellannäpfen enthaltene Flüssigkeit mit dem schwarzen Bodensatz wird in zwei grofse Cylindergläser gefüllt, wovon jedes Raum zu 14 Quart destillirten Wassers enthalten mufs. Man sieht danach, dafs in jedes Glas eine gleiche Menge von dem in den Näpfen befindlichen Bodensatz kommt, spült diese mit destillirtem Wasser nach und giefst es zu dem Uebrigen. Der Inhalt der Cylindergläser wird mit einer Glasstange umgerührt, worauf sie mehrere Tage ruhig stehen bleiben, bis sich ihr Inhalt so ziemlich geklärt hat. Mit der Fahne einer Schreibfeder wischt man zuweilen den schwarzen Staub, der sich unter der Flüssigkeit an die innere Fläche der Cylindergläser anzuhängen pflegt, behutsam ab.

Hat sich der Inhalt der Cylindergläser nach mehreren Tagen so ziemlich geklärt, so wird die stark nach Osmium riechende Flüssigkeit ab- und in grofse Cylindergläser gegossen, diese werden mit Papier verbunden, mit A bezeichnet, und bei Seite gestellt.

Der schwarze Bodensatz aus beiden grofsen Cylindergläsern wird in ein solches zusammengegossen, das Glas mit lauwarmem destillirten Wasser vollgefüllt, der



Inhalt mit einer Glasstange umgerührt und bei Seite gestellt. Er wird längere Zeit als früher stehen müssen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat. Wenn dies der Fall ist, wird die ziemlich klare Flüssigkeit in ein anderes Glas abgegossen und mit der Bezeichnung *B* aufbewahrt, der Bodensatz aber in einem Porcellannapf getrocknet. Das gewonnene trockne feingeriebene Pulver wird wiederum mit dem gleichen Gewicht chemisch reinen pulverisirten Salpeters gemengt, in mehrere Porcellanschmelztiegel vertheilt und wie das erste Mal geschmolzen. Aus den erkalteten Schmelztiegeln wird mit reinem, kochendem, destillirtem Wasser und mit Beihülfe der zurückgestellten Flüssigkeit *B* der Inhalt derselben aufgeweicht, losgekratzt, die Schmelztiegel fortgeworfen, die Flüssigkeit mit dem Bodensatz in die zwei großen Cylindergläser gefüllt, destillirtes Wasser nachgegossen, der Inhalt der Gläser tüchtig umgerührt und ihm dann Zeit zum Klären gelassen.

Die klare Flüssigkeit wird ab- und zu der *A* bezeichneten gegossen, der Bodensatz aber noch einmal mit erwärmtem destillirtem Wasser übergossen und umgerührt. Nach dem Klären der Flüssigkeit wird diese abgegossen und aufbewahrt, um beim nächsten Auflösen der geschmolzenen Rückstände wieder, wie früher, verwendet zu werden. Die Rückstände im Glase werden in einen Porcellantiegel getrocknet und zum dritten Male mit dem gleichen Gewicht reinen pulverisirten Salpeters gemengt, und im Porcellanschmelztiegel, wie früher, geschmolzen.

Nach dem Erkalten der Schmelztiegel wird der Inhalt wieder, wie früher, aufgeweicht und ausgestüft. Das erste Aussüßwasser, wird, wie früher, zu *A* gegossen, die folgenden Aussüßwasser aber aufbewahrt, um jederzeit beim Aufweichen der mit Salpeter geschmolzenen Rückstände benutzt zu werden.

Der ausgestüfte schwarze Rückstand wird ganz schwach in einem geräumigen Porcellannapf getrocknet

und mit einer porcellanenen Mörserkeule feingerieben. Er wird hierauf mit einer hinreichenden Menge Salpetersalzsäure, aus zwei Theilen reiner starker Salzsäure und einem Theile reiner starker Salpetersäure, in demselben Porcellannapf übergossen und dieser vorsichtig erhitzt.

Die Flüssigkeit muß fast bis zur Hälfte eindunsten, darf aber nicht zu stark kochen, indem das Ganze sonst durch seinen Kieselerdegehalt zu einem gallertartigen Stücke coagulirt, wodurch die fernere Bearbeitung sehr erschwert wird. Oftmaliges Umrühren der Flüssigkeit und des Bodensatzes mit einem Porcellanlöffel verhindert, daß sich dieselbe fest an den Boden des Porcellannapfs ansetzt, — Sobald kein merkliches Auflösen mehr stattfindet, wird der Porcellannapf vom Feuer genommen und zum Abkühlen bei Seite gesetzt. Die erhaltene dunkelrothbraune Flüssigkeit, nebst dem schwarzen Bodensatz, wird in einem großen Cylinderglase mit wenigstens zwölf Quart lauwarmen destillirten Wassers verdünnt, tüchtig mit einer Glasstange umgerührt und ihr dann Zeit zum Klären gelassen.

Nach Verlauf von 24 Stunden wird die dunkelbraun gefärbte Auflösung vom Bodensatz ab- und in andere Glasgefäße gegossen, und diese C bezeichnet. Der Bodensatz wird nun wiederholt so lange mit lauwarmem destillirten Wasser ausgesüßt, bis dieses nur schwach gelbbraun gefärbt ist. Die Aussüßwasser werden dann zu C gegossen, der schwarze Rückstand aber in einem Porcellannapf getrocknet und feingerieben. Der getrocknete feingeriebene Rückstand wird mit dem gleichen Gewicht reinen gepulverten Salpeters gemengt, und, wie schon öfter angegeben, in Porcellanschmelztiegeln dem Schmelzfeuer ausgesetzt. Der Inhalt der Schmelztiegel pflegt aber nun nicht mehr in Fluß zu kommen, doch muß das Glühen so lange fortgesetzt werden, bis sich kein Sauerstoffgas mehr entwickelt. — Der erkaltete Inhalt der Schmelztiegel mit erwärmtem destillirten Was-

ser aufgeweicht und mit solchem ausgesüßt. Die Aussüßwasser werden nicht mehr zu *A* gegossen, sondern besonders aufbewahrt und *D* bezeichnet.

Die Rückstände nach dem Aussüßen werden getrocknet, abermals mit dem gleichen Gewicht reinen gepulverten Salpeters gemengt und wiederum in Porcellanschmelztiegeln geschmolzen, — der Inhalt der Tiegel nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser ausgesüßt, die Aussüßwasser zu *D* gegossen und aufbewahrt, der Rückstand aber, nachdem er im Porcellannapf getrocknet, zum dritten Male mit dem gleichen Gewicht reinen Salpeters geschmolzen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Schmelztiegel, in destillirtem Wasser aufgelöst, ausgesüßt, die Aussüßwasser zu *D*, der schwarze Rückstand aber in einen geräumigen Porcellannapf gegossen, mäßig getrocknet, und, wie oben angegeben, mit Salpetersalzsäure behandelt.

Die saure Auflösung wird, wie früher angegeben, nachdem sie sich geklärt, ab- und zu *C* gegossen. Dasselbe geschieht mit den Aussüßwassern. Der Rückstand wird getrocknet, und nun so lange damit das dreimalige Schmelzen mit dem gleichen Gewicht gepulverten Salpeters, jedesmalige Auslaugen und dann Behandeln mit Salpetersäure fortgesetzt, bis der Rückstand zu unbedeutend ist, um ferner mit Salpeter geschmolzen zu werden. Er wird dann getrocknet und aufbewahrt, um bei neuer Bearbeitung von 3 Pfund Rückständen von der Platinarbeit mit hinzugenommen und verarbeitet zu werden.

---

Nach der Behandlung mit Salpetersalzsäure bemerkt man beim Aussüßen der Rückstände zuweilen zwischen denselben gallertartige, durchscheinende Klümpchen. In diesem Falle werden die Rückstände nicht getrocknet, sondern nur durch Abgießen vom überflüssigen Wasser befreit, in einem eisernen Gefäße mit Liquor kali cau-

stici tüchtig aufgeköcht und nach dem Erkalten mit vielem heissen destillirten Wasser ausgesüsst, dann getrocknet und wieder mit Salpeter geschmolzen.

Die Producte der Arbeit sind nun die Flüssigkeiten *A*, *C* und *D*.

#### Fernere Bearbeitung der Flüssigkeit *A*.

Durch längeres Stehen pflegt sich die Flüssigkeit *A* vollständig zu klären. Sie wird vom Bodensatz abgossen, der letztere ausgesüsst, getrocknet und den Rückständen beim Schmelzen mit Salpeter wiederum zugesetzt.

Die klare Flüssigkeit und die Aussüßwasser werden durch Eindunsten in einer Porcellanabdampfschale etwas concentrirt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird dieselbe mit reiner Salpetersäure so lange versetzt, bis sie ein wenig sauer ist. Man hüte sich für das Uebersetzen mit Säure, weil sich ein Theil des entstandenen Niederschlags sonst wieder auflöst. Der entstandene voluminöse Niederschlag wird durch Klären und Filtriren abgesondert, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, filtrirt, gelinde getrocknet, mit *E* bezeichnet, und einstweilen aufbewahrt.

Die klare goldgelbe Flüssigkeit und die Aussüßwasser werden in eine große gläserne Retorte gefüllt, eine geräumige Vorlage angefügt, und in diese der achte Theil so viel Kalkmilch, aus gebrandtem weissen Marmor und destillirtem Wasser, gegossen, als der Inhalt der Retorte beträgt. Aus der Retorte wird die Hälfte ihres Inhalts in die Vorlage übergetrieben, wobei die Flüssigkeit in der Retorte sieden muß.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Retorte in ein großes Cylinderglas gegossen; er pflegt trübe zu seyn, klärt sich aber nach einigen Tagen. Die klare Flüssig-

keit wird abgegossen, der Rückstand filtrirt, ausgüßt, getrocknet und zu *E* geschüttet.

Die klaren, gelben, chromsaures Kali haltenden Flüssigkeiten werden mit salpetersaurer Quecksilberauflösung zu chromsaurem Quecksilber niedergeschlagen, dieses ausgüßt, filtrirt, getrocknet und ausgeglüht, und dadurch der Chromgehalt der bearbeiteten Erze gewonnen.

Fällt das chromsaure Quecksilber beim Niederschlagen nicht schön roth, sondern dunkel rothbraun nieder, so ist die Flüssigkeit nicht frei von Osmium gewesen, und dieselbe vor dem Destilliren nicht gehörig neutralisirt worden, oder die Destillation ist nicht bei gehörigem Sieden der Flüssigkeit in der Retorte oder nicht hinreichend bewerkstelligt worden.

Der Inhalt der Vorlage, der stark nach Osmium riecht, wird in ein Cylinderglas gegossen, so lange mit reiner Salzsäure versetzt, bis diese deutlich vorsticht, worauf sich die Flüssigkeit klären muß. Das Klare wird abgegossen, der geringe Bodensatz filtrirt, ausgüßt und fortgeworfen.

In die mit den Ausgüßwassern zusammengegegossene, klare, wasserhelle Flüssigkeit wird so lange eine reine glatte Zinkstange gehangen, bis die Flüssigkeit, die zuerst eine braune Farbe anzunehmen pflegt, völlig wieder wasserhell geworden ist, und sich nichts Schwarzes mehr niederschlägt. Die völlig klare Flüssigkeit wird dann abgegossen und fortgeschüttet, der schwarze Bodensatz aber mit destillirtem Wasser ausgüßt, filtrirt, getrocknet und als Osmium aufbewahrt.

Die getrockneten, feingeriebenen Niederschläge *E* werden in einen Porcellannapf mit reiner Salzsäure übergossen und im Sandbade digerirt. Sie lösen sich größtentheils auf. Der Inhalt des Napfs wird dann nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser verdünnt und durch Löschpapier filtrirt. Die durchgelaufene grüne, klare Flüssigkeit wird *F* bezeichnet und zurückgestellt. Der im Filter ver-

bleibende Rückstand wird ausgüßst; mit Liquor kali caustici gemengt und in einem eisernen Gefäße fast bis zum Trockenwerden eingedunstet. Hierauf wird der Rückstand ausgüßst, filtrirt und getrocknet, und beim Auflösen der mit Salpetersäure geschmolzenen ausgüßsten Rückstände in Salpetersäure diesen mit zugesetzt.

Die Flüssigkeit *F* wird so lange mit Liquor kali caustici versetzt, bis der entstandene Niederschlag größtentheils aufgelöst ist, und die Flüssigkeit die frühere klare, grüne Farbe wieder angenommen hat. Hierauf wird die filtrirte Flüssigkeit in einem Porcellannapf bis zum Sieden erhitzt und eine Zeit lang in dieser Hitze erhalten. Es sondert sich während des Siedens grünes Chromoxyd ab, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Filtriren abgesondert, ausgüßst und getrocknet wird. Dieses Chromoxyd ist in der Regel nicht rein. Es muß durch Schmelzen mit Salpeter in chromsaures Kali verwandelt, dieses mit salpetersaurem Quecksilber zu chromsaurem Quecksilber niedergeschlagen, ausgüßst, filtrirt, getrocknet und ausgeglüht werden, wodurch man es als reines Chromoxyd erhält.

#### Fernere Bearbeitung der Flüssigkeit *C*.

Die durch die Behandlung der mit Salpeter geschmolzenen ausgüßsten Rückstände, mit Salpetersalzsäure erhaltenen rothbraunen Auflösungen, mit den gewonnenen Aussüßwassern, werden durch Zusammengießen möglichst gleichartig gemacht, und dann in mehrere große Cylindergläser vertheilt. In jedes, wenigstens zwölf Quart Auflösung enthaltende Cylinderglas wird zu der braunen Auflösung vier Loth concentrirte Schwefelsäure gegossen, und in jedes Cylinderglas zwei starke glatte Zinkstangen gehangen. Die Zinkstangen werden alle 24 Stunden in der Flüssigkeit abgespült, und der daran haftende Niederschlag durch Aneinanderreiben und Abspülen von beiden Zinkstangen abgespült. — Es bildet sich sehr bald ein

schwarzer Niederschlag auf dem Boden des Cylinderglases. Wenn nach Verlauf von zwei, auch drei Wochen sich kein schwarzer Niederschlag mehr an den Zinkstangen absetzt, wenn die Flüssigkeit klar und kaum schwach gelblich gefärbt ist, wird sie abgegossen, bei Seite gestellt und *G* bezeichnet.

Der schwarze Niederschlag wird filtrirt und getrocknet, mehrmals mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, alsdann ausgesüßt, filtrirt und getrocknet, und als Iridium aufbewahrt. Er muß rein dunkelschwarz aussehen.

Die oben bemerkte Flüssigkeit *G* wird in einem Porcellannapf bis zum Trockenseyn eingedunstet, und der Napf mit seinem Inhalt einem schwachen, aber anhaltenden Rothglühfeuer ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Napfes mit destillirtem Wasser losgeweicht, mit heißem destillirtem Wasser ausgesüßt, einige Male mit schwacher Salzsäure digerirt, wiederum ausgesüßt, filtrirt und getrocknet. Das gewonnene grauschwarze Pulver wird beim Schmelzen der Rückstände mit Salpeter diesen wiederum zugesetzt.

#### Bearbeitung der Flüssigkeit *D*.

Die alkalische Flüssigkeit *D* hat in der Regel eine bräunliche Farbe. Sie läßt beim Sättigen mit reiner Salpetersäure eine Verbindung von schwarzem Iridium- und Osmiumoxyd fallen, welche abgesondert, filtrirt, ausgesüßt, getrocknet und den Rückständen beim Schmelzen mit Salpeter wiederum zugesetzt wird.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Iridium-Osmiumoxyd niedergefallen, wird ganz wie die Flüssigkeit *A* behandelt, nur muß der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne im Sandbade abdestillirt werden. Aus der in der Vorlage enthaltenen Kalkmilch wird noch eine bedeutende Menge Osmium durch das oben angewandte Verfahren erhalten.

Die Rückstände von der Ausscheidung des Platins in Petersburg enthalten nur einen sehr geringen Theil Iridium, höchstens  $3\frac{1}{2}$  Loth auf das Pfund. Der größte Theil des Gehaltes besteht in Osmium, das bei dem angegebenen Verfahren größtentheils verloren geht. — Wünscht man dieses ebenfalls zu gewinnen, so muß das Schmelzen der Rückstände mit Salpeter, statt in einem Porcellanschmelztiegel, in einer Retorte von Porcellan geschehen, deren Hals in einen Ballon mit Kalkmilch geleitet ist, aus welcher das Osmium auf die mehrerwähnte Weise abgeschieden wird. Die vielen Destillationen in Porcellanretorten machen aber die Arbeit im Großen sehr beschwerlich und kostbar.

---

Das auf dem angegebenen Wege gewonnene schwarze Iridiumoxyd hat eine ungemeine Intensität der Farbe.

Völlig reines Platin, durch Zink niedergeschlagen, giebt nur dann auf Porcellan, mit Schmelzglas versetzt, ein völlig ungefärbtes Glas, wenn das Platin auch nicht ein Minimum von Iridium hält, was übrigens nicht so leicht zu bewerkstelligen ist, als man glauben möchte. — Reines Osmium, durch Zink niedergeschlagen, giebt ebenfalls auf Porcellan, mit Schmelzglas versetzt, ein ungefärbtes Glas. Hält das Platin oder das Osmium aber nur ein Minimum Iridium, so sind die Schmelzgläser davon auf Porcellan grau gefärbt.

---



V. *Ueber eine Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik als Bestandtheil enthalten; von Dr. G. Bunsen in Cassel.*

Bei der grossen Uebereinstimmung, welche das Arsenik mit dem Stickstoff in seinem chemischen Verhalten darbietet, liegt die Aussicht zur Darstellung organischer Arsenikverbindungen so nahe, dass man sich in der That darüber wundern muss, wie diese Substanz so lange sich einer genaueren Beachtung habe entziehen können. Namentlich würde sich ihre Existenz in dem Destillationsproducte leicht haben vermuthen lassen, das unter dem Namen der Cadet'schen Flüssigkeit schon lange in den Lehrbüchern der Chemie angeführt, aber sehr irrig für eine Verbindung von Essigsäure mit arseniger Säure gehalten worden ist. Der Grund indessen, warum dieses interessante Product noch keiner sorgfältigeren Prüfung unterworfen wurde, dürfte wohl darin zu suchen seyn, dass die Darstellung und Untersuchung desselben theils mit einiger Gefahr, theils mit Beschwerden verbunden ist, die eben nicht unter die Annehmlichkeiten einer chemischen Analyse zu rechnen sind. Dasselbe zeigt nämlich einen so durchdringenden, Ekel erregenden, fast unvertilgbaren Geruch, dass man in dem geschlossenen Raume eines Laboratoriums damit zu experimentiren kaum wagen darf, zumal wenn man mit Hektogrammen, oder mit grösseren Quantitäten zu arbeiten sich gezwungen sieht.

Höchst merkwürdig ist es, dass sich unter den Verbindungen, welche die erwähnte Flüssigkeit liefert, eine findet, die, bei einer grossen Auflöslichkeit, und, ungeachtet eines bedeutenden Arsenikgehaltes, doch keine, oder wenigstens nur sehr unbedeutende giftige Eigenschaften zeigt. In diesem unerwarteten Verhalten stellt sich

eine neue Analogie des Arseniks mit dem Stickstoff heraus, auf die ich bei Beschreibung jener Substanz noch einmal zurückkommen werde. Als den interessantesten Stoff, welcher dieser Klasse von Körpern zugehört, darf man gewiß eine Verbindung betrachten, die sich, ihrer Zusammensetzungsformel zufolge, als ein polymerischer Alkohol darstellen würde, wenn man sich ihren Arsenikgehalt durch eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome ersetzt denkt, und die ich daher mit dem Namen *Alkarsin* bezeichnen werde, gebildet aus den Anfangsbuchstaben von Alkohol und Arsenik, um an den Hauptcharakter, nämlich ihre *empirische* Zusammensetzung, zu erinnern.

### Erste Abtheilung.

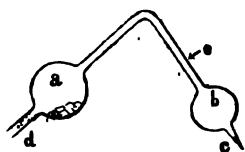
Vom Alkarsin, seiner Darstellung, seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung.

Die Untersuchung dieser Substanz ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da sie beim Zutritte der Luft augenblicklich eine Zersetzung erleidet, und sich dabei von selbst entzündet. Noch mehr häufen sich die Schwierigkeiten durch die heftige Einwirkung, welche ihre Dämpfe auf die Respirationsorgane ausüben, weshalb die größte Vorsicht bei den Versuchen erforderlich ist. Diese Umstände mögen es entschuldigen, wenn die befolgte Darstellungsmethode im Nachstehenden etwas ausführlicher beschrieben ist, als es sonst erforderlich seyn würde.

Destillirt man arsenige Säure zu gleichen Theilen mit essigsaurem Kali, so geht bekanntlich mit den Producten eine Flüssigkeit über, die unter dem Namen des Cadet'schen Liquors bekannt ist. Man erhält sie in ziemlich bedeutender Menge, wenn man etwa ein Kilogramm obiger Substanzen in einer Glasretorte sehr langsam bis zum Rothglühen im Sandbade erhitzt. Die in die Vorlage übergegangenen Stoffe lagern sich in drei Schichten ab.

Am Boden befindet sich eine nicht unbeträchtliche Quantität reducirten Arseniks, darüber ein braunes, öartiges Liquidum, welches größtentheils aus Alkarsin und einer anderen Verbindung besteht, von der in der Folge die Rede seyn wird, und obenauf lagert sich eine mehr wässrige Flüssigkeit, die eine Auflösung von Alkarsin in Aceton, Essigsäure und Wasser enthält, worin sich außerdem noch etwas arsenige Säure aufgelöst befindet. Bei der Destillation muß man sich sorgfältig vor dem Einflusse der mit den Gasarten enjweichenden Dämpfe verwahren, welche die heftigste Einwirkung auf die Respirationsorgane ausüben, und leicht zu sehr nachtheiligen Zufällen Veranlassung geben können. Sie enthalten indessen kein Arsenikwasserstoffgas, sondern bestehen größtentheils aus Kohlensäure, nebst etwas Grubengase und ölbildendem Gase. Erst nachdem die Retorte erkaltet ist, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation unter dem Einflusse des gebildeten kohlen-sauren Kalis schmilzt, entfernt man die Vorlage, um zu verhindern, daß die an dem erwärmten Halse derselben anhängenden Flüssigkeiten sich an der Luft von selbst entzünden. Man gießt hierauf die wasserhaltige Schicht so viel als möglich von der unteren öartigen ab, und bringt diese letztere in eine Digerirflasche, indem man den Luftzutritt so viel als möglich vermeidet. Da die Retorte gegen das Ende der Operation durchlöchert wird, so habe ich, wiewohl vergeblich, die Destillation in einem Gefäße von Eisenblech vorzunehmen versucht. Man erhält auf diese Weise nur eine sehr geringe Menge von der öartigen Flüssigkeit, und läuft Gefahr, daß der Versuch durch eine den Apparat zertrümmernde Explosion verloren geht, da die bedeutendere Menge des reducirten Arseniks leicht das Ableitungsrohr verstopft. Wenn man die Destillation sehr langsam leitet und die Vorlage in Eis abkühlt, um nicht zu viel Dämpfe mit den ent-

weichenden Gasarten zu verlieren, so kann man aus etwa 500 Grm. arseniger Säure mehr als 150 Grm. der Cadet'schen Flüssigkeit erhalten. Niemals darf man übrigens diese Darstellung anders als im Freien vornehmen, wenn man sich nicht den größten Unbequemlichkeiten anssetzen will. Nachdem man das erhaltene Product zu wiederholten Malen mit Wasser geschüttelt, unterwirft man es, um die letzten Antheile von Essigsäure und arseniger Säure zu entfernen, einer Destillation über Kalihydrat, welche man in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparate vornehmen muß, weil sich beim Zutritte von Luft augenblicklich wieder arsenige Säure und andere Producte bilden. Das Ueberfüllen der Flüssigkeit in die Gefäße geschieht am leichtesten mittelst einer Digerirflasche, deren Kork mit einer ausgezogenen und zugeblasenen Spitze versehen ist, die man über dem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefäße abbricht. Ohne diese Vorsichtsmaßregel würde sich die Flüssigkeit, wenn sie nicht mehr mit einer Wasserschicht bedeckt ist, schon beim Uebergießen aus einem Gefäße in das andere von selbst entzünden. Das in der Vorlage befindliche Destillat, welches nun vollkommen von arseniger Säure, Essigsäure und Arsenik befreit ist, erscheint vollkommen farblos, enthält aber noch eine beträchtliche Menge Wasser, welches sich in einzelne Tropfen nach einiger Zeit absondert. Um das Alkarsin von diesem, so wie von einer anderen schwerflüchtigeren, nicht selbstentzündlichen, zugleich mit vorkommenden Arsenikverbindung zu trennen, ist es nöthig, die Flüssigkeit noch einmal über Kalkerde oder Baryterde zu destilliren. Aber nur wenn diese Destillation *bei vollkommenem Ausschluss* der Luft vorgenommen ist, darf man überzeugt seyn das Alkarsin rein zu erhalten. Ich habe mich dabei des nachstehenden, etwas umständlichen, aber, wie ich glaube, allein zum Zwecke führenden Verfahrens bedient:



Die Kugel *a* eines kleinen, vor der Lampe geblasenen Apparates wurde mit gröblichen Stücken Aetzbaryt angefüllt; und dann die Kugel zu der Spitze *d* ausgezogen. Nachdem die Röhre mit trockenem Wasserstoffgase angefüllt und die andere Spitze *c* zugeschmolzen war, trat die Flüssigkeit, beim Erkalten der erhitzten Kugel *b*, durch die Spitze *d* in die Kugel *a*; deren ausgezogener Theil darauf ebenfalls mit einer Löthrohrflamme verschlossen wurde. Sobald darauf die Luft durch Kochen der Flüssigkeit aus der wieder geöffneten Spitze *c* größtentheils herausgetrieben war, destillirte, nach abermaligem Zuschmelzen von *c*, das reine Alkarsin in dem kühl erhaltenen Raum *b*, ohne weitere Unterstützung von Wärme. Unterbricht man die Operation, wenn die Flüssigkeit zur Hälfte übergegangen ist, und spült man das Destillat mehrere Male in die anfängliche Kugel zurück, so darf man überzeugt seyn, das Alkarsin vollkommen rein zu erhalten. Es kommt jetzt nur noch darauf an, die Flüssigkeit beim Ausschluss der Luft in Glaskügelchen zu füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man die Spitze *d* in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten offenen Cylinder mittelst einer Zange. Man hat bei dem Eindringen der Kohlensäure den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs nicht zu befürchten, da derselbe bei dem langsamen Durchströmen durch die rückständige, noch nicht überdestillirte Flüssigkeit in der Kugel *a* vollkommen absorbirt wird. Nachdem man endlich die Röhre mit einem Diamanten bei *e* eingeritzt und mittelst einer Sprengkohle geöffnet hat, läßt man das Alkarsin so schnell als möglich in tarirte Glaskügelchen eintreten. Diese müssen aber vorher mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas gefüllt seyn, weil sonst beim Eintreten des

Alkarsins eine, von einer kleinen Explosion begleiteten Entzündung im Innern der Kugeln stattfindet. Obgleich diese Füllung in sehr kurzer Zeit vollendet war, so zeigte sich doch nur in den ersten drei Kugeln die Flüssigkeit vollkommen wasserhell. In den übrigen hatte sie schon eine schwache Trübung erlitten.

Das auf diese Weise erhaltene Alkarsin zeigt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein vollkommen farbloses, wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen besitzt: Es ist specifisch schwerer als Wasser, und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen. Seine Dichtigkeit ist fast  $1\frac{1}{2}$  Mal größer als die dieses Körpers. Durch Vergleichung des Gewichtes eines gleichen Volumens Wasser in einem vorher mit Alkarsin angefüllten Glaskügelchen ergab sich dieselbe genau zu 1,462 bei  $15^{\circ}$  C. Der Geruch dieser Substanz ist im höchsten Grade widrig, und erinnert an *den des Arsenikwasserstoffgases*. Schon in kleinen Mengen reizt er auf das Heftigste zu Thränen, und bringt einen fast unerträglichen, sehr lange anhaltenden Reiz auf der Schleimhaut der Nase hervor. Wenn man sich den Dämpfen längere Zeit aussetzt, so bewirken sie Uebelkeit und Brustbeklemmung. Der Geruch haftet außerordentlich lange an Gegenständen, und ist oft nach Monaten noch bemerkbar, wenn er durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen wird. In kleinen Mengen auf die Haut gebracht, bewirkt das Alkarsin ein heftiges Jucken. Der Geschmack ist dem Geruche ähnlich, und innerlich wirkt es als ein heftiges Gift. Im Wasser ist der Körper kaum etwas auflöslich, ertheilt demselben aber seinen penetranteren zwiebelartigen Geruch. Er läßt sich daher auch unter Wasser am leichtesten aufbewahren. In einem offenen Gefäße unter Wasser zieht er sehr langsam Sauerstoff an, und verschwindet fast vollständig, indem er in Verbindungen zerlegt wird, die im Wasser löslich sind.

Aether

Aether sowohl als Alkohol lösen ihn in allen Verhältnissen auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird er aus dem Alkohol wieder unverändert abgeschieden. In Kalihydrat ist er ebenfalls zu einer braunen Flüssigkeit auflöslich. Auch verdünnte Salpetersäure nimmt den Körper auf, und zwar ohne Gasentwicklung, welche erst beim Erhitzen erfolgt. Mit rother, rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt er, unter Bildung einer grossen glänzenden Flamme. In Chlorgas entzündet er sich ebenfalls augenblicklich von selbst, und verbrennt mit einer gelbrothen rufenden Flamme, unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsenik und Chlorwasserstoff. Bei freiem Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs stösst er dicke weisse Nebel aus, erhitzt sich, und bricht in eine fable Flamme aus, indem sich Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure bilden, welche letztere als ein weisser Rauch entweicht. Die Selbstentzündlichkeit der vollkommen von Wasser befreiten Flüssigkeit ist bei mittlerer Temperatur der Atmosphäre so gross, dass ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht. Eine ganz andere Veränderung erleidet die Flüssigkeit, wenn man sie künstlich so stark abkühlt, dass keine Entzündung eintreten kann, oder wenn man die Luft durch eine kleine Oeffnung sehr langsam Zutreten lässt. Es bildet sich dann arsenige Säure, und eine andere organische Arsenikverbindung, welche fest und im Wasser sehr leicht auflöslich ist. Diesen Stoff, der sehr schön krystallisirt, werde ich in einem späteren Abschnitte beschreiben. Der Körper löst Schwefel in allen Verhältnissen mit rother Farbe auf, und scheidet denselben in strahligen Krystallen beim Erkalten wieder aus. Eben so bildet er mit Phosphor eine opalisirende Auflösung, aus der sich diese Substanz beim Erkalten wieder unverändert absetzt. Jod wird zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der sich ein weisser krystallinischer Körper aussondert, der auf Zusatz

von mehr Jod wieder verschwindet. Brom damit in Berührung gebracht, erhitzt sich bis zur Entzündung, indem ein brauner, flockiger Körper gefällt wird. Kalium erhält sich in der Flüssigkeit mit völlig glänzender Oberfläche. Nach einiger Zeit entwickeln sich jedoch einige Gasblasen, und die Flüssigkeit verdickt sich nach und nach zu einem weissen Magma. Erhitzt man hingegen die Substanz mit Kalium, so findet eine Zersetzung unter Feuererscheinung und mit Explosion statt, indem sich Kohle auszuschcheiden und Arsenikkalium zu bilden scheint. Die Dämpfe der Substanz, in einem Glaskügelchen erhitzt, setzen noch unter der Rothglühhitze Arsenik, aber keine arsenige Säure ab. Die dabei gebildeten Zersetzungsproducte sind wahrscheinlich eigenthümlicher Natur. Der Siedpunkt der Substanz liegt, nach einer Schätzung, in der Nähe von  $+150^{\circ}$  C. Die grosse Entzündlichkeit der Alkarsindämpfe macht eine genauere Bestimmung bei der reinen Substanz unmöglich. Bis zu einer Temperatur von  $-23^{\circ}$  C. bleibt der Körper vollkommen klar und flüssig. Einige Grade darunter gefriert er durch seine ganze Masse zu kleinen, seidenglänzenden, krystallinischen Schüppchen. Mit Sublimatauflösung digerirt, verschwindet er nach und nach unter Bildung eines weissen copiösen Niederschlags, der sich beim Kochen, unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür, wieder zu einer Flüssigkeit auflöst, welche beim Erkalten eine eigenthümliche Verbindung in seidenglänzenden, krystallinischen Schüppchen absetzt, die im Wasser ziemlich schwer auflöslich und an der Luft beständig sind. Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden, in Berührung mit der Substanz, reducirt.

Die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin sich bildet, beweisen, dass er keinen Stickstoff enthält, und die Abwesenheit von Sauerstoff lässt sich ebenfalls aus dem Verhalten desselben gegen Kalium und aus seiner Zersetzung bei erhöhter Temperatur, so wie namentlich aus



dem später anzuführenden specifischen Gewichte seines Dampfes mit fast gleicher Gewißheit abnehmen. Betrachtet man daher das Alkarsin als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik, so bietet seine Elementaranalyse keine Schwierigkeiten dar, indem man die beiden ersteren Stoffe mittelst des Liebig'schen Apparates, und den letzteren aus dem Verluste leicht bestimmen kann. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wird der Wasserstoff und Kohlenstoff zuerst oxydirt, und das Arsenik bleibt größtentheils in Substanz und als Legirung mit Kupfer im Brennungsrohr, in Gestalt kleiner glänzender Krystalle, zurück, ohne daß die mindeste Spur in dem vorderen erkalteten Theile der Röhre oder gar in dem Chlorcalciumapparate sich absetzte. Nur ein kleiner Theil pflegt zu arseniger Säure und arsenigsaurem Kupferoxyd verbrannt zu seyn.

Obgleich man wohl kaum einen Zweifel über die Abwesenheit des Sauerstoffs im Alkarsin hegen kann, so schien es mir doch von Interesse, diesen Umstand noch durch eine directe Arsenikbestimmung zu bestätigen. Die Versuche, welche ich in dieser Absicht unternommen, haben zwar zu keinem Resultate geführt, da man bei denselben mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Dessen ungeachtet glaube ich ihrer Erwähnung thun zu müssen, weil sie darauf hindeuten, daß der Arsenikgehalt dieser Substanz sich in jener innigeren Vereinigung mit den übrigen Bestandtheilen befindet, welche sich in der Verbindungsweise der sogenannten organischen Stoffe ausspricht. Sie beweisen nämlich, daß sich eine vollständige Oxydation des Arsens nur in der Glühhitze bewerkstelligen läßt. Verbrennt man z. B. die Substanz im Chlorgase, so wird der Arsenikgehalt zwar größtentheils als Chlorarsenik, unter Absatz von Kohle, ausgeschieden, fällt man aber die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, unter Beobachtung der dabei nöthigen Vorsichtsmaßregeln, und verraucht sie,

so bleibt ein Rückstand, der, obgleich Schwefelwasserstoff darin, kein Arsenik mehr nachweist, doch beim Glühen noch ein beträchtliches Quantum Arsenik liefert. Bei der Verbrennung in einem Gemenge von Chlor und Sauerstoff, welche ohne Ausscheidung von Kohle vor sich geht, findet ein ganz gleiches Verhalten statt. Selbst rauchende Salpetersäure bewirkt keine vollständige Oxydation des Arseniks. Ich schloß ein mit Alkarsin gefülltes Glaskügelchen in den einen Schenkel einer, zu einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre ein, in deren anderen Schenkel sich rothe rauchende Salpetersäure befand. Nachdem das Kügelchen gesprengt, wurde durch eine Neigung der hermetisch verschlossenen Röhre die Salpetersäure mit dem Alkarsin in Berührung gebracht, wobei die Oxydation unter sehr lebhafter Feuererscheinung vor sich ging. Die Röhre wurde darauf unter rauchender Salpetersäure geöffnet, um die gebildeten Gase entweichen zu lassen, und die darin befindliche Flüssigkeit so lange mit Salzsäure im Kochen erhalten, bis die Salpetersäure vollständig zerstört war. Sie lieferte 64,2 Procent Arsenik, enthält aber auch eine namhafte Menge nicht durch Schwefelwasserstoff fällbares Arsenik, in Verbindung mit organischen Substanzen. So auffallend es auf den ersten Blick auch erscheint, daß ein für sich und in seinen unorganischen Verbindungen so leicht oxydirbarer Stoff, wie das Arsenik, in seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der vollständigen Verbrennung so hartnäckig widersteht, so bieten doch auch andere Substanzen ein ganz analoges Verhalten dar. Der Wasserstoff z. B., ein gewiß für sich nicht schwieriger oxydirbarer Körper, als das Arsenik, geht als Bestandtheil in organische Verbindungen ein, die bei ihrer, selbst mit Feuererscheinung begleiteten Verbrennung in Chlor oder Sauerstoff, aufser Kohlensäure und Wasser, oder Kohle und Chlorwasserstoff, auch noch empyreumatische wasserhaltige Zersetzungsproducte liefern wür-

den. Die Oxydation in der Glühhitze in einem Verbrennungsrohre läßt sich ebenfalls nicht mit Genauigkeit ausführen. Wendet man Kupferoxyd an, so schmilzt das gebildete arsenigsaure Kupferoxyd mit dem Glase zusammen, und bei der Anwendung von chromsaurem Kali entsteht zum Theil in Säuren völlig unauflösliches arseniksaures Chromoxyd. Gemenge von chlorsaurem Kali oder salpetersaurem Natron mit Glaspulver oder kohlen-saurem Natron, in den verschiedensten Verhältnissen, bewirken entweder eine unvollständige Oxydation oder eine plötzliche, mit heftiger Explosion begleitete Verbrennung. Eine schwere Verletzung des Auges, die ich mir in Folge dieser Versuche zugezogen, hat mich abgehalten diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Bei den nachstehenden, mit dem Liebig'schen Apparate vorgenommenen Bestimmungen des Kohlenstoffs wurde ein Alkarsin von drei verschiedenen Darstellungen benutzt. Dasselbe war in Glaskügelchen mit fast 3 Zoll langen Spitzen gefüllt, die aus dem Grunde jedesmal vor dem Einbringen in das Verbrennungsrohr geöffnet wurden, weil beim Zersprengen derselben leicht eine Explosion entsteht, wenn die Alkarsindämpfe mit erhitzter Luft und erhitztem Kupferoxyd plötzlich in Berührung kommen.

I. Versuch: 1,0215 Grm. Alkarsin gaben 0,831 Grm. Kohlensäure und 0,478 Grm. Wasser, welche 22,495 Proc. Kohlenstoff und 5,191 Proc. Wasserstoff entsprechen.

II. Versuch: 0,723 Grm. Alkarsin lieferten 0,586 Grm. Kohlensäure und 0,375 Grm. Wasser. Demgemäß würde der Stoff 22,411 Proc. Kohlenstoff und 5,755 Proc. Wasserstoff enthalten.

III. Versuch: 1,7545 Grm. der Substanz gaben 1,428 Grm. Kohlensäure und 0,884 Grm. Wasser, oder 22,506 Proc. Kohlenstoff und 5,59 Proc. Wasserstoff.

IV. Versuch: derselbe Versuch mit 1,1217 Grm. wiederholt, gab 0,8604 Grm. Kohlensäure und 0,5257

Wasser, welche 21,209 Proc. Kohle und 5,207 Proc. Wasserstoff entsprechen.

Betrachtet man daher den Verlust als Arsenik, so ergibt sich die Zusammensetzung des Alkarsins in der nachstehenden übersichtlichen Zusammenstellung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	22,50	22,41	22,51	21,21
Wasserstoff	5,19	5,75	5,75	5,21
Arsenik	72,31	71,84	71,74	73,58
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Nimmt man diesen Versuchen zufolge 2 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Arsenik in der Verbindung an, so erhält man folgende, der gefundenen sehr nahe kommende theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	2 At. = 152,87	23,15
Wasserstoff	6 At. = 37,44	5,67
Arsenik	1 At. = 470,04	71,18
	<u>660,35</u>	<u>100,00.</u>

Bei den Versuchen II und III war die reinste Substanz angewandt, bei Versuch I und IV hingegen eine nicht mit derselben Sorgfalt bereitete. Sieht man daher die Versuche II und III als die richtigsten an, so ergibt sich zwischen dem berechneten und gefundenen Resultate eine Uebereinstimmung, welche bei den Schwierigkeiten, die einer genaueren Analyse entgegenstehen, als genügend betrachtet werden kann. Das Alkarsin ist daher, der gefundenen *empirischen* Formel  $C^2H^6As$  zufolge, eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arsenikverbindung, in welcher Sauerstoff oder Schwefel durch Arsenik vertreten wird.

Vergleicht man die gefundene Zusammensetzung des Alkarsins mit der Entstehungsart derselben, so würde es als ein sehr complicirtes Zersetzungsproduct betrachtet werden müssen, wenn man seine Bildung aus einer un-

mittelbaren Einwirkung der arsenigen Säure auf die Essigsäure oder auf den erzeugten Brenzessiggeist abzuleiten versuchte. Dahingegen verschwinden alle Schwierigkeiten, wenn man annimmt, daß die arsenige Säure aus dem wasserfreien essigsäuren Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber, in Ermanglung des für ihre Existenz nöthigen Wassergehalts, mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reducirten Arsens auf das gebildete kohlen-saure Kali seinen hinlänglichen Grund findet.

Um das Alkarsin zu bilden, würden alsdann 1 At. wasserfreie Essigsäure 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen müssen, während sich 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik aus der Verbindung ausschieden. Mag diese Ansicht den wirklich von der Natur befolgten Weg bezeichnen, oder mag man sie nur als eine Vorstellungsweise betrachten, so besitzt sie doch immer den Vorzug der größten Einfachheit.

Fände es sich, daß das Alkarsin mit dem Alkohol ebenfalls gleiche *rationelle* Zusammensetzung besäße, so würde man mit großer Wahrscheinlichkeit hoffen dürfen für das Heer von interessanten Stoffen, welche der Alkohol liefert, eben so viele entsprechende Arsenikverbindungen aufzufinden. Die Vergleichung des specifischen Gewichtes des Alkarsindampfes mit dem Dampfe des Alkohols und Mercaptans schien mir daher zunächst von nicht geringem Interesse. Es ist beim Alkarsin unmöglich die Dumas'sche Bestimmungsmethode zu diesem Zwecke in Anwendung zu bringen, indem der geringste Luftzutritt die Resultate völlig unbrauchbar machen würde. Ich habe daher zu dem Gay-Lussac'schen Verfahren meine Zuflucht nehmen müssen, obgleich dasselbe für Flüssigkeiten mit höherem Kochpunkte nicht die Genauigkeit zuläßt, wie jenes. Der Versuch ergab folgende Resultate:

Menge der Flüssigkeit im Glaskügelchen	0,28 Grm.
Temperatur des Dampfes	195°,5 C.
Gemessenes Dampfvolumen bei dieser Temperatur	62,3 C. C.
Barometerstand bei +9° C.	745 Mm.
Quecksilberstand über dem Niveau der Wanne in d. Mefsglocke, b. 195°,5 C.	92,9 Mm.
Nach dem Versuche in der Glocke zurückgebliebenes Luftbläschen, bei 0° und 0,76	0,9 C. C.

Lässt man die Ausdehnung des Mefsgefäßes bei 195°,5 C. unberücksichtigt, indem man sie approximativ gegen die nicht genauer bestimmbare Ausdehnung compensirt, welche durch die Tension der Quecksilberdämpfe bei 195°,5 C. im Dampfvolumen bewirkt wurde, so erhält man als spezifisches Gewicht des Dampfes 6,516 ( $O=1$ ), welches dem durch Summation der Atomgewichte der Bestandtheile gefundenen Aequivalente der Substanz 6,603 so nahe kommt, als man nur immer bei den Schwierigkeiten des Versuches erwarten kann. Da nun nach diesem Versuche die Verdichtung der Bestandtheile mit der im Alkohol nicht übereinstimmt, so schien es mir besonders deshalb von Interesse, auch eine Vergleichung mit dem Mercaptandampfe vornehmen zu können, weil das chemische Verhalten des Alkarsins auf eine größere Analogie mit diesem Körper hinzudeuten scheint. Da Zeise, so viel ich mich erinnere, das spezifische Gewicht des Mercaptangases nicht angiebt, so habe ich dasselbe nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren bestimmt, und in Folge der nachstehenden Angaben, zu 2,11<sup>1)</sup> ( $O=1$ ), also ebenfalls nicht der beim Alkarsin stattfindenden Verdichtung entsprechend, gefunden.

Im Glaskügelchen enthaltene Flüssigkeit 0,029 Grm.  
Gemessenes Dampfvolumen, b. +10° C. 25,8 C. C.

1) Nach den Atomenzahlen berechnet würde das spezifische Gewicht 2,0198 betragen müssen.

Barometerstand bei  $+10^{\circ}$  C. 746,5 Mm.

Quecksilberhöhe in der Mefsglocke 89 Mm.

Demnach würden sich die Bestandtheile des Alkarsins in einer doppelt so großen Verdichtung befinden als beim Alkohol und Mercaptan. Die Aussicht, dieselbe Uebereinstimmung im chemischen Verhalten dieser Substanzen wiederzufinden, welche sich in ihrer empirischen Zusammensetzungsformel ausspricht, ist daher nicht groß.

Uebersichtlich mögen hier noch die empirischen Formeln dieser drei verwandten Substanzen ihren Platz finden:

$C^2 H^6 O$  Alkohol

$C^2 H^6 S$  Mercaptan

$C^2 H^6 As$  Alkarsin.

Ueberblicken wir endlich zum Schluss die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin erzeugt wird, so können wir nicht umhin, mit der Aussicht auf die Entdeckung noch mehrerer hierher gehöriger Substanzen, auch noch die Hoffnung zu verbinden, vielleicht bald auf diesem Wege neue und wichtige Aufschlüsse über die Rolle zu erhalten, welche der Stickstoff in den organischen Verbindungen spielt. Denn kaum dürfte es zu bezweifeln seyn, daß man unter diesen arsenikhaltigen Verbindungen nicht auch solche antreffen sollte, die sich mit entsprechenden stickstoffhaltigen parallelisiren ließen, und die daher ein neues Licht über diesen noch so verwickelten Theil der Wissenschaft werfen würden. Auch die Aussicht, ähnliche Phosphorverbindungen aufzufinden, liegt nicht fern. Die Schwierigkeiten und Unbequemlichkeiten dieser Untersuchungen werden mich nicht abhalten, diesem Gegenstande diejenige Aufmerksamkeit zu widmen, welche seine Wichtigkeit zu verdienen scheint. Zunächst behalte ich mir vor, im folgenden Abschnitte dieser Arbeit eine Substanz abzuhandeln, die aus der directen Einwirkung des Sauerstoffs auf das Alkarsin hervorgeht, und die nicht minder beachtenswerthe Eigenschaften zeigt, als der eben betrachtete Körper.

## VI. *Neue Untersuchung über das brennbare Chlorplatin; von W. C. Zeise.*

(Vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abdruck aus den Schriften der Königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften mitgetheilt.)

### §. 1.

Der analytische Theil meiner Untersuchung über die Verbindung des Kaliums und Ammoniums mit dem brennbaren Chlorplatin, welches, wie aus meiner früheren Abhandlung <sup>1)</sup> bekannt, durch Wechselwirkung zwischen Platinchlorid (*Platintvechlorid*) und Alkohol entsteht, führte mich dahin, dieses für eine Verbindung von 2 Grundtheilen Platinchlorür (*Platinforschlorid*) mit 1 Grundtheil Aetherin ( $C^4H^6$ ) anzusehen. Denn obgleich die Kaliumverbindung stets zu wenig Platin für diese Zusammensetzung gegeben hatte, und die Menge des Kohlen- und Wasserstoffs nicht in jedem Versuch so genau, als zu wünschen gewesen wäre, damit übereinstimmte, so war doch die Abweichung nicht so groß, als daß sie nicht der Schwierigkeit, die theils mit der Darstellung solcher Verbindungen in vollkommener Reinheit, theils mit gewissen Theilen ihrer Zerlegung verbunden ist, hätte zugeschrieben werden können. Hiezu kommt noch, daß die Ammonium-Verbindung, die theils eher frei von Chlorammonium als die Kalium-Verbindung von Chlorkalium zu erwarten war, und bei welcher die Bestimmung der Platinmenge sich durch bloße Fortbrennung alles Uebrigen bewerkstelligen ließ, das Platin in einem so nahe zu jener Zusammensetzung passenden Verhältniß (nämlich 56,16 Procent, während die Berechnung 56,35 Pro-

1) S. Ann. Bd. XXI S. 497 und S. 542.



cent liefert) gab, daß es als eine Bestätigung derselben angesehen werden konnte.

Auch fand diese Ansicht Beifall bei anderen Chemikern, namentlich bei Berzelius, welcher, in Uebereinstimmung hiemit, vorschlug, den Namen: *Brennbares Chlorplatin* in den: *Aetherinchlorplatin* zu verwandeln.

Seit einem Paar Jahren indess hat Liebig, der früher, in seinem Bericht von meiner Untersuchung, auch meiner Vorstellung folgte, gesucht eine andere Meinung geltend zu machen, die nämlich, daß das brennbare Chlorplatin Aetherchlorplatin sey, und folglich 1 Gdthl. Sauerstoff und 2 Gdthl. Wasserstoff mehr, als ich annehme, enthalte.

In der Abhandlung, in welcher Liebig diese Meinung ausspricht, giebt er eine Zusammenstellung der Erfahrungen, welche einerseits die Theorie, nach welcher der Aether ein Oxyd eines hypothetischen, aus 4C und 10H bestehenden Radicals (Aethyl von ihm genannt) ist, zu begünstigen, und dagegen die von Andern vertheidigte Lehre, nach welcher sowohl Aether als Alkohol eigenthümliche Verbindungen von Aetherin und Wasser sind, zu schwächen scheinen. Und offenbar ist Liebig zur Betrachtung der Zusammensetzung jener Platinverbindung dadurch zuerst veranlaßt worden, daß sie als eine Aetherverbindung die von ihm vertheidigte Theorie unterstützen würde.

Bei Durchlesung meiner Abhandlung in dieser Rücksicht glaubte nun Liebig seine Meinung in meiner eigenen Arbeit begründet zu sehen, und zwar durch folgende Umstände. Ich selbst, meint er, habe angeführt, daß das sorgsam getrocknete brennbare Chlorplatin, bei einem seine Zersetzung herbeiführenden Wärmegrad, Feuchtigkeit von sich gebe, und er fügt als seine eigene Erfahrung hinzu, daß diese Feuchtigkeit wohl nichts sonder-

1) Ueber die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen. (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 321.)

lich anders als Wasser sey. Zweitens findet er, durch eine Mittelzahl aus allen von mir gefundenen Quantitäten für jene Verbindung, daß das Hauptresultat der Analyse auf das Genaueste zu der Vorstellung passe, der Stoff enthalte Aether, und daß ich folglich, indem ich den Stoff für eine Aetherinverbindung nahm, meiner eigenen Arbeit einen zu geringen Grad von Genauigkeit beigelegt habe. Endlich erklärt er, daß man nur die Kaliumverbindung rein erhalten könne. Er läßt den Leser in Ungewissheit, ob diese Erklärung sich auf seine eigene Erfahrung gründe; aber daß sie in Verbindung stehe mit dem Umstand, daß die Resultate der Analyse der Ammonium- und der Ammoniak-Verbindung keineswegs mit der von ihm angenommenen Zusammensetzung passen, scheint unzweifelhaft.

## §. 2.

Wie sehr ich mich nun auch geschmeichelt fühlen mochte durch den hohen Grad von experimenteller Genauigkeit, der sonach meiner Arbeit vielleicht beigelegt werden könnte, so wie durch die verbindlichen Aufsehrungen Liebig's bei dieser Gelegenheit, so fand ich doch sogleich vielen Grund, an der Richtigkeit seiner Meinung zu zweifeln.

Ich habe nämlich nirgends gesagt, daß das brennbare Chlorplatinkalium nicht im wasserfreien Zustande dargestellt werden könne. In der deutschen Uebersetzung meiner lateinischen Abhandlung in Poggendorff's Annalen findet sich zwar bei einem Uebersetzungsfehler eine Stelle, welche, aufser Zusammenhang mit dem Uebrigen gelesen, so verstanden werden kann, welche aber, in Verbindung sowohl mit dem Vorhergehenden als mit dem Nachfolgenden, sich leicht als ein Fehler erkennen läßt, da ich in demselben Paragraph ausdrücklich sage, daß das wohl getrocknete Salz bei der Zersetzung durch Hitze mir niemals eine Spur von Feuchtigkeit gegeben habe <sup>1)</sup>).

1) Der Uebersetzungsfehler besteht darin, daß die Worte: *ut non dubitarem* durch: *daß ich nicht zweifle*, gegeben sind.

Anlangend das durch die Mittelzahlen erhaltene Resultat der Analyse, so ist dies hier, bei näherer Betrachtung, bei weitem nicht so entscheidend, als es auf dem ersten Blick erscheinen kann, da einige der addirten Größen zu sehr in gleichem Grade differiren, um wahrscheinlich, und folglich im gleichen Grade zur Rechnung anwendbar zu erscheinen. Dafs ich desungeachtet dieselben anführte, geschah besonders darum, um nicht die wechselnde Beschaffenheit des damals von mir in Untersuchung genommenen Products zu verdecken.

Nächstdem ist zu bemerken, dafs Liebig den Umstand nicht in Betracht gezogen, dafs sowohl die gefundene Chlormenge als die Kaliummenge auf's Beste mit dem von mir angenommenen Zusammensetzungsverhältnifs übereinstimmt, und dafs dafür die erhaltene Menge Platin offenbar zu gering ist, folglich das Resultat weniger für seine als für meine Theorie spricht. Endlich aber und vornehmlich sollte sicher der Umstand, dafs sowohl die Ammonium- als die Ammoniakverbindung beides, das Platin und das Chlor, in einem Mengenverhältnifs gab, welches nur mit der von mir angenommenen Zusammensetzung übereinstimmt, nicht übersehen worden seyn, besonders da alle Versuche über denselben Gegenstand hier nur höchst unbedeutend abweichende Resultate gaben, und folglich um so viel mehr die Annahme begründeten, dafs nur diese Verbindungen im gehörig reinen Zustand waren.

Ungeachtet also die von Liebig angenommene Theorie von der Zusammensetzung des brennbaren Chlorplatin sicher im Mindesten nicht besser begründet ist als die von mir erwählte, so wird doch jetzt dieser Stoff in den meisten chemischen Lehrbüchern als eine Aetherverbindung abgehandelt. Theils mit Rücksicht hierauf, habe ich es für der Mühe werth gehalten, diesen Gegenstand einer neuen Experimentaluntersuchung zu unterwerfen, in Hoffnung einen entscheidenden Grund für die eine oder andere Meinung zu erhalten, und dies um so mehr, als

man mit Recht annehmen darf, daß die Kenntniß der Natur dieser Verbindung von Bedeutung sey für die Lehre von der Zusammensetzungsweise verschiedener anderer, theils sehr wichtiger Stoffe. Durch Liebig's Entdeckung des Aldehyds, welches bekanntlich bei Einwirkung von Chlor auf verdünnten Alkohol entsteht, schien diese Untersuchung noch von anderer Seite an Interesse zu gewinnen; denn es wurde nun wahrscheinlich, daß die Bildung des brennbaren Chlorplatins von der Bildung des Aldehyds begleitet werde, und daß Alles dieses zur Einsicht in die Entstehungsweise der Platinverbindung führen könne. Besonders mit Rücksicht auf diese beiden Punkte habe ich die folgende Reihe von Versuchen angestellt.

### §. 3.

Durch Erhitzung einer Portion brennbaren Chlorplatin-Kaliums im Oelbade erfuhr ich, daß der nächste Theil am Glase anfang sich zu schwärzen, wenn das Oel einer Temperatur von  $181^{\circ}$  C. nahe war; erst bei einem bedeutend höheren Wärmegrad gab es deutlich den Geruch nach Salzsäure aus.

Darauf trocknete ich 2,842 Grm. des sehr sorgfältig dargestellten und zuvor gehörig zerriebenen Salzes, und zwar in einer kleinen Tubulat-Retorte, welche sich in einem Oelbade von einer beständig zwischen  $160^{\circ}$  und  $168^{\circ}$  C. bleibenden Temperatur befand, mittelst eines durch Chlorcalcium getrockneten und durch eine Pumpe mehr als hinreichend lange darüber fortgeführten Luftstroms. Das Gewicht des Salzes betrug nun 2,705 Grm. Nachdem es hierauf abermals eine hinlängliche Zeit denselben Umständen ausgesetzt worden, nur so, daß dieß Mal der Hals der Retorte in Verbindung gesetzt war mit einem kleinen Vorstofs, bestehend zum größten Theil aus einer ziemlich engen, vier bis sechs Zoll langen Röhre und daran sitzender kleiner Vorlage, letztere verbunden mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre, aus dem

ein Leitungsrohr in Quecksilber führte, wurde der Tubus der Retorte schnell mit einem Glasstöpsel verschlossen und der Bauch derselben über offenem Feuer einer langsam bis zum lebhaften Glühen der Masse steigenden Hitze ausgesetzt, und zugleich, sowohl der Vorstofs als die Vorlage, öfter durch Aether abgekühlt.

Weder bei dieser Arbeit noch nach derselben zeigte sich an irgend einer Stelle des Apparats die geringste Spur von Feuchtigkeit, ehe die atmosphärische Luft beim Auseinandernehmen des Apparats Zutritt zu dem darin befindlichen Salzsäuregas bekam.

Wenn also Liebig Feuchtigkeit bekam, als er das brennbare Chlorplatin einer dessen Zersetzung bewirkenden Hitze aussetzte, so mochte dies davon herrühren, daß entweder das Salz nicht gehörig getrocknet war, oder daß das entstandene Salzsäuregas bei seinem Versuch feuchte atmosphärische Luft in dem Apparat angetroffen hatte.

#### §. 4.

Jener Versuch giebt auf 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,820 Th. Wasser; allein da das Salz im pulverförmigen Zustand abgewogen war, damit es, in diesem angewandt, desto sicherer von allem Krystallwasser befreit werden könnte, so ist zu vermuthen, daß die Wassermenge ein wenig zu groß gefunden wurde. Aus den hieher gehörigen Versuchen meiner früheren Arbeit zog ich den Schluss, daß das lufttrockne Salz aus einem Atome wasserfreien Salzes bestehe, betrachtet als eine Aetherinverbindung und 2 Atomen Wasser. Der Rechnung zufolge sollten hienach 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,625 gegeben haben. Wiewohl also mehre Versuche über diesen Gegenstand fast überflüssig genannt werden könnten, so habe ich doch gelegentlich (nämlich beim Trocknen verschiedener Portionen Salz für andere Versuche) noch folgende angestellt:

A. 1,3475 Grm. lufttrocknen Salzes, welches in ei-

nem Sandbade von etwa 115° C. unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht, und darauf 24 Stunden lang im luftleeren Raum stehen gelassen worden war, gab 1,2845 Grm. Diefs giebt auf 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,675 Th. Wasser.

*B.* 2,42 Grm. Salz, welches in einem Sandbade von 165° C. nur zwei Stunden lang mit Schwefelsäure im Vacuo erhalten worden, wog 2,309 Grm., und diefs Gewicht blieb ganz unverändert, als das Salz auf's Neue in einem Sandbade von ungefähr derselben Temperatur 20 Stunden lang mit Schwefelsäure im Vacuo stehen gelassen wurde. Auf 100 Th. lufttrocknen Salzes giebt dieser Versuch 4,587 Th. Wasser.

*C.* 1,794 Grm. Salz, in besonders gut angeschossenen und großen Krystallen, gab bei demselben Verfahren nach zwei Stunden 1,708 Grm., und nach abermaliger Erwärmung und Hinstellung auf 24 Stunden in den trocknen luftleeren Raum war diefs Gewicht ganz unverändert geblieben. Hier haben wir auf 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,794 Th. Wasser.

Diese Mengen: 4,820; 4,675; 4,587; 4,794, in Summa 18,876, geben als Mittelzahl 4,719.

Das Salz, als eine Aetherinverbindung betrachtet, enthält demnach im krystallisirten Zustande zwei Atome Wasser, folglich genau die Menge, mit der das Aetherin in demselben Alkohol geben würde.

### §. 5.

Ich will nun zu dem wichtigsten Theil dieser experimentellen Revision übergehen, nämlich zur quantitativen Bestimmung des Platins, welches jedenfalls mehr als die Hälfte der Kaliverbindung ausmacht. Da ich, wie oben erwähnt, Grund hatte anzunehmen, daß die etwas großen Unterschiede bei meiner Untersuchung vornehmlich der wechselnden Beschaffenheit des Salzes zugeschrieben werden mußten, und namentlich einer Einmischung von mehr oder weniger Chlorkalium, so wandte ich

ich nun bei dessen Bereitung alle mögliche Sorgfalt an, um einige Portionen in vollkommen reinem Zustand zu erhalten <sup>1)</sup>).

*A.* 1,2845 Grm. vollkommen reinen Salzes im wasserfreien Zustande wurde mit einer passenden Menge wasserfreien kohlen-sauren Natrons in einem Platintiegel verbrannt. Darauf wurde die Masse mit Wasser ausgelaugt. Als jede Spur vom Chlorid abgeschieden war, wurde das Platin, welches nun nicht die geringste Spur von alkalischer Reaction auf geröthetes Lackmuspapier mehr zeigte, gehörig durchgeglüht. Der noch heiße Tiegel wurde im Vacuo über Schwefelsäure erkalten gelassen und nun erst gewägt. Das Gewicht des Platins war 0,680 Grm., welches auf 100 Th. wasserfreien Salzes giebt:

Platin: 52,939.

*B.* In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich angeführt, daß das Salz, bei Verbrennung für sich, stets etwas unzersetztes Chlorplatin gebe. Später habe ich aber gefunden, daß man dies verhüten

1) Bei Darstellung dieser Verbindung behufs einer genauen Untersuchung, hat man unter andern zu vermeiden die Einmischung von a) Chlorkalium, b) von gewöhnlichem Platinchlorürkalium, und c) von dem schwarzen Körper, welcher sich bildet, theils beim Stehenlassen einer säurefreien Auflösung, theils bei längerer Erwärmung des trocknen Salzes, hauptsächlich beim Zutritt der Luft. Die beiden letzteren verrathen sich leicht: das Platinchlorür-Kalium durch eine röthliche, der pulverförmige Stoff durch eine schwärzliche Farbe. Das Doppelchlorür kann durch Alkohol abgeschieden werden, worin es bekanntlich unlöslich ist, der schwarze Stoff durch bloße Auflösung in Wasser; will man aber vollkommen sicher seyn, daß das Salz beim Abdampfen der Auflösung über Schwefelsäure im Vacuo nicht abermals damit verunreinigt werde, so kann man etwas Salzsäure hinzusetzen. Von dieser lassen sich die Krystalle leicht befreien durch gehöriges Auswaschen, oder, für einige Versuche, durch kurzdauerndes Stehenlassen über Kalk. Die vollständige Abscheidung des ungebundenen Chlorkaliums kann nur durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren erreicht werden.

kann, wenn man dafür sorgt, daß die Wärme anfangs nur sehr langsam steigt, und dabei den Tiegel ziemlich gut zugedeckt erhält. Dies rührt unzweifelhaft davon her, daß der bei der Erhitzung erzeugte Kohlenwasserstoff auf diese Weise Gelegenheit bekommt, gehörig auf das Chlorid einzuwirken.

Uebereinstimmend hiemit bestimmte ich bei einem anderen Versuch die Platinmenge mittelst Zersetzung einer Portion wasserfreien Salzes durch Brennung für sich, schied dann durch gehöriges Auslaugen mit Wasser das Chlorkalium davon ab, und glühte endlich das Platin gehörig unter Zutritt der Luft, um die möglicherweise eingemengte Kohle fortzuschaffen. 1,535 Grm. wasserfreien Salzes gaben auf diese Weise 0,812 Grm. Platin, also auf 100 Th. Salz

Platin: 52,90.

Die Mittelzahl aus diesen so gut übereinstimmenden Mengen ist 52,919, oder sehr nahe 53.

Wäre das brennbare Chlorplatin, wie Liebig annimmt, eine Aetherverbindung, und folglich dessen Atomenzahl 4752,527, so würde es nur 51,89 Procent Platin gegeben haben; ist es aber, wie ich schon aus meinen früheren Versuchen schloß, eine Aetherinverbindung, ist folglich seine Atomenzahl 4640,0484, so müßte es 53,15 geben. Schon hieraus leuchtet ein, daß von diesen zwei Theorien die letztere die richtigere ist.

#### §. 6.

Bei meiner früheren Untersuchung habe ich stets das durch Brennung mit kohlen-saurem Kali erhaltene und darauf abgewaschene Platin mit Salpetersäure behandelt. Wie wichtig es war das Chlorkalium vor dieser Behandlung fortzuschaffen, ist leicht begreiflich, und das habe ich auch beobachtet. Aber daß sich selbst dann möglicherweise eine Spur von Platin auflösen könne, fiel mir erst später ein. Als ich nun diese Behandlungsweise wieder bei einem Versuch anwandte, um eine etwa anhängende Spur von Kali fortzuschaffen, und dabei nur 52,831



Procent Kali erhielt (nämlich 1,353 Grm. Platin aus 2,561 Grm. wasserfreien Salzes), so prüfte ich die salpetersaure Flüssigkeit auf passende Weise mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammonium. Dabei erhielt ich eine nicht gerade unbedeutende Spur von Schwefelplatin, indem nämlich die Flüssigkeit nicht bloß gefärbt wurde, sondern beim Stehenlassen auch einen bräunlichen Niederschlag gab. Die geringere Menge bei meinen früheren Versuchen kann also auch zum Theil diesem Umstande zugeschrieben werden.

## §. 7.

Um bei dieser Gelegenheit auch die Chlormenge zu bestimmen, sammelte ich bei jenem Versuch die, nach Brennung mit einer hinreichenden Menge vollkommen reinen kohlsauren Natrons, durch Auswaschung erhaltene Flüssigkeit, übersättigte sie mit Salpetersäure, fällte mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmte das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers in geschmolzenem Zustand. Die 2,561 Grm. wasserfreien Salzes gaben 2,966 geschmolzenen Chlorsilbers, was auf 100 Th. wasserfreien Salzes macht Chlor: 28,6393.

Nach Liebig's Theorie sollte man nur erhalten 27,933 Procent Chlor; nach der von mir angenommenen Zusammensetzung aber 28,6193, also auf's Genaueste die bei jenem Versuch gefundene Menge.

## §. 8.

Bei zwei Versuchen bestimmte ich, mit Rücksicht auf die Menge des Chlorkaliums, das Gewicht des Rückstands, nachdem das Salz auf die schon erwähnte Weise für sich und zuletzt unter Zutritt der Luft so lange gebrannt worden war, daß so gut wie keine Kohle zurückgeblieben seyn konnte. Aber dabei muß sorgfältig eine zu starke Hitze vermieden werden, denn diese führt leicht durch Verdunstung von Chlorkalium einen Verlust mit sich.

Diese 1,535 Grm. wasserfreien Salzes gaben bei einem solchen Verfahren (wobei indess die Hitze einen

Augenblick so stark war, daß sich eine Spur von Dampf in dem Tiegel zeigte als der Deckel abgehoben wurde) als Rückstand 1,122 Grm. Dies macht für 100 Th. wasserfreien Salzes 73,095 Th.

Bei einem anderen Versuch, bei dem die Hitze besser abgepaßt wurde, hinterließen 1,708 Grm. wasserfreien Salzes 1,251 Grm., welches giebt auf 100 Th. brennbaren Chlorplatins:

Platin + Chlorkalium = 73,2435.

Wäre Liebig's Meinung richtig, so hätte ich nur 71,51 Procent erhalten sollen; nach der von mir angenommenen Zusammensetzung dagegen hätte der Rückstand 73,255 wiegen müssen, also so gut wie genau so viel als der Versuch ergab. Da mir nun wohl die Methode zu wenig geben konnte (nämlich bei Anwendung einer zu starken Hitze), keineswegs aber zu viel, so ist auch dieses Resultat ein entscheidender Beweis *gegen* Liebig's Theorie und *für* meine.

Wenn man von diesem Rückstand die 52,90 Th. Platin abzieht, welche, wie oben erwähnt, bei diesem Versuch erhalten wurden, so bekommen wir auf 100 Th. des Salzes 20,195 Th. Chlorkalium. Ist das Salz Aetherin-Chlorplatin, so ergiebt die Rechnung 20,1, also so gut wie genau die gefundene Menge.

Die Mittelzahl der gefundenen Menge Platin, nämlich 52,919, hinzugefügt zu der gefundenen Menge Chlorkalium (20,195), und noch dazu gelegt die Menge Chlor, welche das Platin in Chlorür verwandelt (nämlich 19,00), macht 92,114. Zieht man diese Zahl von 100 ab, so erhält man 7,886 als Gewicht für das, was entweder Aether oder Aetherin im Salze ist. Wäre es aber Aether, so müßte der Unterschied zwischen 100 Th. Salz und der Summe des darin gefundenen Platinchlorürs und Chlorkalium 9,85 ausmachen; ist es dagegen Aetherin, so darf er sich nur auf 7,6758 belaufen. Hier ist also noch eine entscheidende Thatsache *gegen* Liebig's und *für* meine Theorie.

## §. 9.

Obgleich es nach allem Angeführten fast überflüssig war, neue Versuche über die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs anzustellen, so habe ich doch nicht unterlassen wollen, damit die Analyse zu vervollständigen.

Bei meiner früheren Arbeit hatte ich, wie schon in meiner Abhandlung darüber angeführt ist, bei der Verbrennung des Salzes mittelst Kupferoxyd gewöhnlich mehr oder weniger brennbare Luft erhalten, was die Bestimmung des Kohlenstoffs mehr oder minder unsicher machte. Auch bestimmte ich die Kohlensäure stets dem Maasse nach. Bei gegenwärtiger Arbeit habe ich sie geradezu in Kalilauge geleitet, und bei Anwendung einer hinreichend langen Vorderlage von Oxyd, die zuerst gehörig langsam erhitzt wurde, habe ich stets die Entstehung von brennbarer Luft verhütet.

Auch habe ich das bei der Verbrennung gebildete Wasser vollkommen frei von Chlor oder Salzsäure bekommen, indem ich einen passenden Theil der äußersten Strecke der Vorderladung in einer Temperatur unter vollem Glühen erhielt; und folglich hielt sie die Säure oder das Chlor zurück, welche erzeugt seyn konnten, wo die Hitze den zur vollständigen Verbrennung nöthigen Grad besaß. Und ich habe mich dabei überzeugt, daß wenn eine Verbrennung von Chlorverbindungen (wie mehre Chemiker geäußert haben) mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, diese sich doch, wenigstens bei gegenwärtiger Zusammensetzung, recht wohl überwinden lassen. Nur scheint es äußerst schwierig zu seyn, jede Spur von ausgeschiedener Kohle verbrennt zu erhalten, was vermuthlich darin seinen Grund hat, daß das erzeugte Chlorkupfer eine Portion Oxyd an der gehörigen Wirkung hindert. Doch habe ich jetzt bei Anwendung des Oxyds in sehr großem Verhältniß (etwa 70 Mal mehr als der Berechnung nach zur vollständigen Verbrennung erfordert wird), und beim Gebrauche einer ziem-

lich engen Verbrennungsröhre, diesen Uebelstand so weit beseitigt, daß er ohne den geringsten Einfluß ist. Die etwanige Verstopfung der engen Röhre, welche für das Aussaugen ein Hinderniß seyn könnte, habe ich vermieden durch einen durch die Ladung gehenden oxydirten dünnen Kupferdraht. Die Probe für die Dichtigkeit des Apparats zu dem Versuch, so wie das Aussaugen, wurde mit Hülfe eines in Quecksilber getauchten, mit dem Apparat verbundenen Cylinders bewirkt. Bei Anwendung dieses, versehen mit einem Leitungsrohr, habe ich während der Arbeit das, in Folge der im Apparat befindlichen atmosphärischen Luft, sich entwickelnde Gas aufzufangen und prüfen gekonnt. Diese Vorrichtung hat überdies den Vortheil, daß man das Aussaugen so lange fortsetzen kann, als es dauern soll; denn um es zu wiederholen, wenn der gehobene Cylinder nahe ganz aus dem Quecksilber gezogen ist, braucht man nur, versteht sich während des Hebens, die mit einem Pfropf verschlossene Leitungsröhre zu öffnen, den Cylinder zu senken und ihn nun wieder zu heben.

Um die Menge des Wasserstoffs mit möglichster Genauigkeit zu erhalten, habe ich unter andern angewandt eine an der Mündung ausgezogene und herabgebogene Verbrennungsröhre, verbunden allein durch Kautschuck mit dem Wassersammler.

#### §. 10.

*A.* 2,052 Grm. wasserfreien brennbaren Chlorplatin-Kaliums gaben 0,470 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser. Diefs macht auf 100 Th. des Salzes:

Kohlenstoff = 6,3333

Wasserstoff = 1,0445.

*B.* 2,237 Grm. desselben wasserfreien Salzes gaben 0,523 Kohlensäure und 0,221 Grm. Wasser. Diefs macht auf 100 Th. Salz:

Kohlenstoff = 6,4647

Wasserstoff = 1,0971.

Als Mittelzahl haben wir also für 100 Th. wasserfreien brennbaren Chlorplatins:

Kohlenstoff = 6,4000

Wasserstoff = 1,0708.

Ist das Salz eine Aetherin-Verbindung, so giebt die Rechnung:

Kohlenstoff = 6,5892

Wasserstoff = 1,0758.

Folglich Quantitäten, die ganz gut mit den gefundenen übereinstimmen.

### §. 11.

Das Hauptresultat der Analyse ist also, daß 10 Th. vom wasserfreien brennbaren Chlorplatin bestehe aus:

Platin = 52,919

Kalium = 10,610

Chlor = 28,640

Kohlenstoff = 6,400

Wasserstoff = 1,0708

99,6398.

Der Verlust beläuft sich also nicht auf 0,5 Proc.

Erwägt man nun, daß, wenn das gehörig getrocknete brennbare Chlorplatinkalium eine Verbindung ist von

2 At. Platin = 2466,5200

1 - Kalium = 489,9160

6 - Chlor = 1327,3500

4 - Kohlenstoff = 305,7440

8 - Wasserstoff = 49,9184

und folglich dessen Atomenzahl 4640,0484, wir für 10 Th. erhalten:

Platin = 53,157203

Kalium = 10,558424

Chlor = 18,619315

Kohlenstoff = 6,589242

Wasserstoff = 1,075816

so ist es sicher ohne allen Zweifel, daß diese von mir angenommene Zusammensetzung die richtige ist. Eben so ist auch aller Grund zu der Annahme da, daß die krystallisirte lufttrockne Verbindung aus einem Atom von dieser Verbindung und zwei Atomen Wasser besteht.

### §. 12.

Was die Theorie der Zusammensetzungsweise des selbstständigen oder isolirten brennbaren Chlorplatins betrifft, so ist es zur Zeit sicher am passendsten, sie als eine Verbindung von 1 At. Aetherin und 2 At. Platinchlorür anzusehen, analog der Weinschwefelsäure und den verwandten Verbindungen von zwei Atomen einer Sauerstoffsäure, oder einer entsprechenden Verbindung erster Ordnung, mit Aether, Aetherin oder einer anderen Hydrocarbon- oder Hydro-oxycarbon-Verbindung.

Daß nämlich die Sauerstoffsäure in dieser nun ziemlich zahlreichen Klasse von Verbindungen ersetzt werden kann durch eine Zusammensetzung von anderer Natur, davon zeugt der Schwefelkohlenstoff in der Xanthogensäure; und daß der Aether, wenn dieser als das eine Glied der Weinschwefelsäure und Weinphosphorsäure betrachtet wird, durch einen Kohlenwasserstoff vertreten werden kann, lehrt die Schwefelnaphthalin- und Schwefelbenzinsäure.

Daß das eine Glied in der Xanthogensäure Aether ist, und nicht Aetherin, scheint freilich anomaler, als daß das eine Glied in dem brennbaren Chlorplatin Aetherin ist und nicht Aether. Denn indem das Platinchlorür eine Verbindung mit Aetherin liefert, zeigt es sich analog der Chlorwasserstoff- oder Salzsäure im Salzäther, welcher sich ansehen läßt als entsprechend einer Verbindung von 1 Atom Platinchlorür und 1 At. Aetherin, — einer Verbindung, welche betrachtet werden kann als ein Theil der Verbindungen, welche das brennbare Chlorplatin mit Chlorkalium oder einem anderen basischen Chlorid giebt,

weil diese, wenigstens wenn z. B. die weinschwefelsauren Salze als zusammengesetzt aus neutralem schwefelsauren Aether und neutralem schwefelsauren Metalloxyd angesehen werden, als höhere Doppelverbindungen zu betrachten sind, wovon ein Glied 1 Atom Platinchlorür mit 1 At. Aetherin ist, während das andere 1 At. Platinchlorür und 1 At. des basischen Chlormetalls ist. Ein merkwürdiger Umstand ist hiebei, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe <sup>1)</sup>, das Ammoniak an die Stelle des Chlorammoniums treten kann, analog mit dem, was bei den Verbindungen des Fluorkiesels, Fluorbors und mehren dergleichen Vereinigungen stattfindet.

### §. 13.

Bei meiner früheren hierher gehörenden Arbeit verweilte ich nicht lange bei Untersuchung der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, welche die Bildung des brennbaren Chlorplatins begleitet; doch suchte ich im Destillat nach Chlorwasserstoffäther, dessen gleichzeitige Entstehung die Umstände höchst wahrscheinlich machten, weil bei der Umwandlung des Chlorids in Chlorür eine große Menge Chlorwasserstoff entsteht. Es setzte mich daher in Verwunderung, daß eigends deshalb angestellte Versuche keine recht deutlichen Beweise für dessen Anwesenheit lieferten.

Als ich aber diesmal eine ziemlich große Portion des zuvor durch Kalkhydrat ganz von Salzsäure befreiten Destillats auf gehörige Weise umdestillirte und zuletzt über Chlorcalcium rectificirte, erhielt ich eine Flüssigkeit, aus der Wasser eine nicht unbedeutende Menge eines obenaufschwimmenden, sehr flüchtigen Aethers abschied, der mit einer stark grün gefärbten Flamme und

1) Unter dem Titel: *Kulbrintet Chlorplatin*, in den 5. Theil der naturwissenschaftlichen und mathematischen Schriften der K. Gesellschaft eingerückt, und übersetzt in Poggendorff's Annalen, Bd. XXI S. 542.

mit Geruch nach Salzsäure verbrannte, also unzweifelhaft Chlorwasserstoff-Aether war.

Dafs aber ausserdem Aldehyd zugegen war, schien der Geruch dieser Flüssigkeit schon zu verrathen, und dies bestätigte sich auf das Bestimmteste dadurch, dafs sie, nach Zusatz von etwas Ammoniak, aus salpetersaurem Silberoxyd, bei Digestion, eine große Menge Silber als einen spiegelnden Ueberzug auf dem Glase ausschied; eben so gab sie mit concentrirter Schwefelsäure die braune und mit Kalilauge die gelbe Farbe.

Um das Destillat auf andere etwa erzeugte Stoffe zu prüfen, wurde eine mit Kalk neutralisirte Portion eingedampft und die dabei erhaltene Masse in einer Retorte erhitzt; aber dabei zeigte sich nichts, was auf die Zerstörung eines kohlenstoffhaltigen Stoffes gedeutet hätte. Dasselbe war der Fall, als eine Portion mit Bleioxyd neutralisirt, das Ganze eingetrocknet und verbrannt wurde. Eine dritte, mit Kalk neutralisirte und mit Wasser verdünnte Portion wurde mit schwefelsaurem Silberoxyd gefällt, und die durch Eintrocknung der obenstehenden Flüssigkeit erhaltene Masse durch Zusatz von Schwefelsäure, theils durch Erhitzung geprüft; aber sie verhielt sich blofs als schwefelsaurer Kalk.

Von flüchtigen Stoffen scheinen also keine anderen Stoffe zugleich mit dem brennbaren Chlorplatin erzeugt zu werden, als Salzsäure und Aldehyd, von denen die erste bei ihrer Einwirkung auf Alkohol eine Portion Chlorwasserstoff-Aether giebt.

Der Rückstand in der Retorte, bei Darstellung des brennbaren Chlorplatins, enthält zwar, ausser diesen und Salzsäure, und etwas von letzterer gelösten gewöhnlichen Platinchlorürs, stets einen braungefärbten Stoff von einem eigenen Geruch, welcher bewirkt, dafs man direct aus diesem Rückstand das brennbare Chlorplatin nur schwierig im Zustande der Reinheit erhalten kann <sup>1)</sup>. Aber

1) Aus meiner früheren Arbeit ist bekannt, dafs es am besten aus



diesen Stoff erhält man unter verschiedenen Umständen in sehr verschiedener Menge, z. B. bei Anwendung von schwächerem Alkohol, und bei einer weniger weit getriebenen Destillation lange nicht in der Menge als bei Anwendung eines stärkeren Alkohols, und bei einer bis zur Syrupsdicke fortgesetzten Destillation, woraus es wahrscheinlich ist, daß die Entstehung dieses Stoffes unabhängig ist von der Bildung der übrigen Stoffe. Wahrscheinlich entsteht er durch eine Zersetzung des schon gebildeten Chlorplatin.

#### §. 14.

Wenn wir nun in Uebereinstimmung hiemit annehmen, daß bei der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol zugleich nur brennbares Chlorplatin, Chlorwasserstoff und Aldehyd entstehen, wie haben wir uns dann den Gang und den Zusammenhang dieser Wirkung vorzustellen?

Platinchlorid ist  $\text{PtCl}_4$ , Alkohol kann als eine Verbindung von 1 At. Aetherin ( $\text{C}^4\text{H}^6$ ) und 2 At. Wasser angesehen werden, das brennbare Chlorplatin besteht aus 2 At. Platinchlorür und 1 At. Aetherin, und Aldehyd können wir uns denken als eine Verbindung von 1 At. Aetherin und 2 At. Sauerstoff. Diefs vor Augen, erhalten wir nun die folgende am besten passende Theorie: 4 Atome Chlor von 2 Atomen Platinchlorid vereinigen sich mit 4 At. Wasserstoff der 2 At. Wasser in 1 Atom Alkohol; die dadurch frei gewordenen 2 Atome Sauerstoff verdrängen 2 Atome Wasser aus einem andern Atom Alkohol, und bilden mit dem Aetherin denselben Aldehyd, während die entstandenen 2 Atome Platinchlorür das aus 1 Atom Alkohol ausgeschiedene Aetherin aufnehmen und damit das brennbare Chlorplatin erzeugen.

Das Einzige, was im ersten Augenblick gegen diese der reinen Ammoniakverbindung durch Abscheidung des Ammoniumchlorids mittelst Platinchlorid erhalten wird.

Theorie zu sprechen scheint, ist die Hypothese, daß Sauerstoff statt des Wassers in Verbindung treten soll. Betrachtet man aber den Alkohol als eine Verbindung von Aetherin und Wasser, so muß für die Erzeugung des Aldehyds aus Alkohol mittelst Braunstein und Schwefelsäure genau dasselbe angenommen werden; denn nimmt man nicht an, daß der vom Braunstein abgeschiedene Sauerstoff geradezu mit dem Aetherin in Verbindung tritt und das Wasser austreibt, so muß man voraussetzen, daß der Sauerstoff den Wasserstoff vom Sauerstoff aufnehme, was doch ungereimt wäre. Hiezu kommt, daß man, um diese Hypothese zu verwerfen, annehmen müßte, das Platinchlorür nähme Aetherin vom Wasser des 1 At. Alkohol auf, was doch schwerlich mehr für sich haben würde.

Denkt man sich den Alkohol als eine Verbindung von Aethyloxyd oder Aether und Wasser, so kann man annehmen, das Chlor erhalte Wasserstoff alleinig von 2 Atomen Aethyl, worauf das eine Atom dann Aetherin für die neue Platinverbindung giebt, während das andere mit dem freigewordenen Sauerstoff Aldehyd erzeugt (welches nun Aetherinoxyd oder wasserhaltiges Aldehyd wäre). Der Chlorwasserstoffäther ist offenbar als ein unabhängiges Nebenproduct zu betrachten, herrührend davon, daß eine Verbindung von Alkohol und Salzsäure nicht ohne Entstehung desselben destillirt werden kann.

Schließlich benutze ich diese Gelegenheit zu der Bemerkung, daß Goldchlorid bei der Destillation mit Alkohol keine dem brennbaren Chlorplatin entsprechende Verbindung zu geben scheint.

---

VII. *Organische Analyse des Fibrins, Eiweißstoffes und der Gallerte von verschiedenen Thieren, als Fortsetzung und Beleuchtung der chemischen Untersuchung der Seide*<sup>1)</sup>; von G. J. Mulder.

In meiner früheren Abhandlung konnte ich den Charakter der Elementar-Substanzen der Seide nicht näher bestimmen, weil die analogen Substanzen von anderen Thieren, womit dieselben verglichen werden mußten, einer näheren Untersuchung bedurften. Jetzt bin ich im Stande darzuthun, daß die Elemente der Seide mit Recht diejenige Benennungen verdienen, unter welchen ich dieselben beschrieben habe, und daß zwischen den genannten Elementen des Thierreiches eine Uebereinstimmung, ja eine solche Gleichheit herrscht, daß wir hierin die bewunderungswürdige Einheit, welche im Chemismus der anorganischen Natur angetroffen wird, gewissermaßen wieder finden.

Hinsichtlich der Darstellung dieser Elemente beziehe ich mich auf meine frühere Abhandlung; jedoch werde ich, da ich dieselben bei dieser Untersuchung jedesmal aufs Neue bereitete, stets den Salzgehalt eines jeden angeben. — Alle diese Elemente waren von weißer oder fast weißer Farbe, und so gereinigt, daß ich deren Reinheit vollkommen verbürgen kann. Die Analyse derselben hat mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen; so kann man z. B. das Fibrin der Seide nicht pulverisiren und mit dem Kupferoxyd vermengen, wie das erfordert wird; und wenn man das auch zu Stande brächte, würde man dieselben nicht wägen können, weil sie den Wasserdampf der Atmosphäre sehr schnell anziehen, und wegen ihrer

1) Siehe diese Annalen, Bd. XXXVII S. 594.

großen Feinheit als Staub verfliegen. — Deshalb habe ich diese Körper nach einer eigenen Methode analysiren müssen, um den Kohlen- und Wasserstoff zu bestimmen. Zur Bestimmung des Stickstoffes habe ich den Apparat gebraucht, welchen ich an einem anderen Orte näher beschrieben habe <sup>1)</sup>, und denselben vor dem Experimente ganz mit Stickstoff gefüllt; durch diese völlige Entfernung der atmosphärischen Luft konnten sich weder Dämpfe von salpetriger Säure bilden, noch das Kupfer Sauerstoff aufnehmen. Auf diese Weise kann eine solche Untersuchung mit größerer Genauigkeit als mit irgend einem anderen Apparat bewerkstelligt werden, wie die Vergleichung der wiederholten Experimente dies genügend zeigen wird. Für Jeden, der einigermaßen an chemische Manipulationen gewöhnt ist, ist die Bestimmung des Stickstoffs jetzt eine leichte Arbeit.

Die Elemente wurden unter 125° bis 130° C. lange getrocknet und schnell abgewogen.

Die Sättigungscapacität zu bestimmen, hatte hier, wie bei allen Körpern, welche sich schwerlich, ohne zersetzt zu werden, mit anderen verbinden, manche Schwierigkeit. Ich habe hierzu Salzsäure- oder Ammoniakgas gebraucht, deren Einwirkung ich die Elemente zwei Stunden lang aussetzte, wonach so viel atmosphärische Luft über dieselben getrieben wurde, als zur Vertreibung der freien Säure aus dem Apparat nöthig war. Setzte man dieselben zu lange dem Strömen der atmosphärischen Luft aus, so treibt man schon unter der gewöhnlichen Temperatur, jedoch noch viel leichter bei erhöhter Temperatur (100°); die Salzsäure und das Ammoniakgas wieder aus. — Von denjenigen Körpern, bei welchen dies der Fall seyn könnte, habe ich die Bestimmung der Sättigungscapacität auf eine andere Weise wiederholt, und die erhaltenen Resultate bestätigt gesehen.

Da das Fibrin, der Eiweißstoff und die Gallerte

1) *Natur- en Scheikundig Archief, IV, p. 79.*

noch nicht so genau untersucht sind, daß man ihre Zusammensetzung als bekannt annehmen kann, so war ich geöthigt auch diese auf's neue zu untersuchen.

#### Fibrin von Ochsenblut.

Arteriellcs Ochsenfibrin schien mir zur Vergleichung mit dem Seidenfibrin am zweckmäfsigsten. Dazu liefs ich die Carotis einer Kuh öffnen, fing das Blut auf, rührte dasselbe bis zum Erkalten mit der Hand, that Wasser hinzu, und spülte das auf ein linnenes Tuch aufgefangene Fibrin so lange mit Wasser, bis daß dieses farblos vom getrennten farblosen Faserstoff abliefe. Hienach wurde dasselbe wiederholt mit Alkohol ausgezogen, getrocknet, zu feinem Pulver gerieben, und auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt.

Durch Verbrennung von 0,221 erhielt ich 0,019 Asche, also 8,6 Proc.

I. 0,4890 gab 0,8632 Ac. Carb. und 0,2747 Wasser

II. 0,6050 gab 1,0673 Ac. Carb.

III. 0,262 gab zur Bestimmung des Stickstoffs:

Stickstoff vor dem Experiment 74,25 C. C.

bei 761<sup>mm</sup>,1 und 14° C.

Stickstoff nach dem Experiment 105,25 C. C.

bei 753<sup>mm</sup>,5 und 22° C.

Ich versuchte noch auf eine Weise die Genauigkeit der Analyse zu vergrößern, indem ich das Fibrin des arteriellen Blutes in concentrirter Essigsäure auflöste, die Auflösung mit Wasser verdünnte, daraus das Fibrin mit Ammoniak präcipitirte, lange mit Wasser abspülte und trocknete.

0,1545 hiervon gaben bei der Verbrennung 0,0003 Asche, also ungefähr 0,2 Proc.

IV. 0,4061 gab 0,7806 Ac. Carb. und 0,2494 Wasser

V. 0,229 gab:

Stickstoff vor dem Experiment 75 C. C.

bei 765<sup>mm</sup>,3 und 9°

Stickstoff nach dem Experiment 103 C. C.  
bei 766<sup>mm</sup>,4 und 7°,75.

Bringen wir nun die Asche in Rechnung, so erhalten wir, nach gehöriger Reduction, die folgende Zusammensetzung für dieses, sowohl gewöhnliche als präcipitirte Fibrin:

	I und III.	II.	IV und V.
Stickstoff	15,462		15,468
Kohlenstoff	53,395	53,366	53,255
Wasserstoff	6,828		6,837
Sauerstoff	24,315		24,440.

Es ist nicht überflüssig auf den freien Schwefel achten, welcher im Fibrin vorkommt und bei der Analyse als schweflige Säure ausgetrieben wird; ferner die schwefelsauren Salze der Asche, welche ebenfals durch den Kohlenstoff des Fibrins zersetzt werden können, wobei schwefligsaures Gas durch das Kali aufgenommen und als Kohlensäure in Rechnung gebracht wird.

Deshalb habe ich 1,2900 Grm. nicht präcipitirtes Fibrin in concentrirter Salpetersäure aufgelöst, bis zur Trockne abgedampft, also den Schwefel in Schwefelsäure verändert und die schwefelsauren Salze löslich gemacht; beim Rest wurde Wasser hinzugefügt, mit Salpetersäure sauer gemacht, filtrirt und die Schwefelsäure durch Baryt präcipitirt; auf die Weise erhielt ich 0,059 Schwefelphas Barytae; auf 100 Theile arterielles Ochsenblut = 4,57 Sulphas Barytae, oder 1,57 Schwefelsäure, oder 1,256 schweflige Säure.

Wenn wir nun dieses bei Experiment II in Rechnung bringen, so werden die 193,000 Kohlensäure, 100 Theilen Fibrin erhalten, vermindert, nach Abzug von 1,256 schwefliger Säure, auf 191,744. Hiernach wird die Quantität Kohlenstoff in 100 Th. aschfreien Fibrins = 53,019, und also die Zusammensetzung des Fibrins nach Experiment II und III:

Sti

Stickstoff	15,462
Kohlenstoff	53,019
Wasserstoff	6,828
Sauerstoff	24,691.

Es bleibt indessen noch immer die Frage, ob jene Schwefelsäure wohl als schweflige Säure in das Kali aufgenommen, und ob dieselbe nicht in der Verbrennungsröhre zurückgehalten wird, ob der freie Schwefel unter diesen Umständen wohl schwefligsaures Gas geben kann, welches als solches in das Kali getrieben wird. In dem zu der Analyse gebrauchten sehr reinen und schwefelsäurefreien Kali wurde jedoch Schwefelsäure entdeckt, nachdem dasselbe einige Tage gestanden hatte, und die wenige schweflige Säure sich in Schwefelsäure hatte umändern können.

Um die Sättigungscapacität zu bestimmen, wurde vorerst bei 15° C. über trocknes Fibrin trockne Salzsäure getrieben, und danach so lange atmosphärische Luft, bis keine weißen Dämpfe mehr gebildet wurden.

I. 1,112 gewannen hierdurch an Gewicht 0,080, woraus das Atomgewicht des Fibrins wird = 6326.

Die Zusammensetzung dieser Salzsäure-Verbindung ist die folgende:

			Hydrogen.	
Salzsäure	0,080	6,711	0,1839	1
Fibrin	1,112	93,289	6,2130	34
	<u>1,192</u>	<u>100,000.</u>		

Woraus also hervorgeht, das wahrscheinlich 34 oder 68 At. Hydrogen im Fibrin vorhanden sind.

II. 1,599 Fibrin gewannen an Gewicht an Salzsäure 0,114, woraus das Atomgewicht des Fibrins = 6384.

Obgleich ich hienach die Zusammensetzung des Fibrins hätte berechnen können, schien mir die Sache zu wichtig zu seyn, um nicht noch auf eine andere Weise zu versuchen, die Sättigungscapacität zu berechnen. — Zu

dem Ende ward Fibrin in sehr verdünnter Aetzkalilauge aufgelöst, wodurch ich eine fast farblose Auflösung erhielt. Hierzu wurde etwas verdünnte Essigsäure gethan, bis etwas Fibrin präcipitirt wurde. Die Flüssigkeit wurde etwas erwärmt und einige Stunden hingesezt. Nachdem durch ein Filtrum das wenige präcipitirte Fibrin abgetrennt war, wurde zu dieser weder sauer noch alkalisch reagirende Flüssigkeit, Subacetat Plumbi, gethan, das weiße flockichte Präcipitat abgetrennt, abgewaschen und bei 120° getrocknet.

0,7900 hiervon verbrannt, gaben 0,2420 Bleioxyd.

Die Zusammensetzung dieses Sub-Fibras Plumbi ist also:

			Oxygen.	
Bleioxyd	0,212	30,63	2,196	1
Fibrin	0,548	69,37	17,439	8
	<u>0,790</u>	<u>100,00.</u>		

Das Atomgewicht des Fibrins, hiernach berechnet, ist also 6315,6, dasselbe also, welches ich durch die Verbindung mit Salzsäure gefunden hatte, so daß man also auch diese für richtig halten kann.

Gay-Lussac und Thénard, und Michaëlis haben Fibrin analysirt, und Folgendes gefunden:

	Gay-Lussac u. Thénard.	Michaëlis.	
		Arteriell.	Venös.
Stickstoff	19,934	17,587	17,267
Kohlenstoff	53,360	51,374	50,440
Wasserstoff	7,021	7,254	8,228
Sauerstoff	19,685	23,785	24,065.

Die Resultate von Gay-Lussac und Thénard stimmen mit den meinigen hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts völlig, des Wasserstoffgehalts ungefähr überein; hinsichtlich des Stickstoffs, und also auch des Sauerstoffs, weichen sie sehr ab.



Nach meinen Resultaten berechnet, wird die Zusammensetzung die folgende:

	Atome.		
Stickstoff	11	973,698	15,35
Kohlenstoff	44	3363,228	52,85
Wasserstoff	68	424,306	6,66
Sauerstoff	16	1600,000	25,14
		<hr/>	<hr/>
		6361,232	100,00.

Wenn man das Bleisalz als ein bibasisches Salz berechnet, so wird die Sättigungscapacität des Fibrins = 1,58, nach den Resultaten der Analyse = 1,57, oder  $\frac{1}{16}$  des Sauerstoffgehaltes.

Die Salze des Fibrins kann man auf die eben erwähnte Weise leicht darstellen. Aus einer neutralen Kalilösung kann man viele dieser Salze präcipitiren. Sulphas Ferri bildet hierin ein gelbrothes, flockiges Präcipitat, welches wahrscheinlich nicht allein *Fibras Ferri* ist, sondern auch ein basisches schwefelsaures Eisensalz enthält. Dieses habe ich jedoch nicht untersucht. Sulphas Cupri bildet ein grünes, flockiges Präcipitat, welches bei einer Analyse, durch Verbrennung und Oxydation des Kupfers, eine Zusammensetzung zeigte, welche die schon erhaltene bestätigte. Da jedoch das Wägen des Kupferoxyds in kleinen Quantitäten mit so wenig Präcision geschehen kann, will ich hieraus für sich keinen Schluß ziehen, um so mehr, da die Quantität des Fibrins so gering war.

Hiervon 0,86, gaben 0,062 Kupferoxyd, welches auf 100 Theile giebt:

			Oxygen.	
Kupferoxyd	0,062	7,209	1,454	1
Fibrin	0,798	92,791	23,328	16
	<hr/>	<hr/>		
	0,860	100,000.		

Die Sättigungscapacität des Fibrins, hiernach berechnet, ist = 1,55.

Das Atomgewicht des Fibrins, vom Kupfersalze abgeleitet, ist = 6380.

Dieses *Fibras Cupri* erhält durch Trocknen eine dunkelgrüne Farbe.

Das *Fibras Protoxydi Hydrargyri* bereitet man aus dem erwähnten *Fibras Potassae* mit Nitras Protoxydi Hydrargyri. Dasselbe hat eine weiße Farbe, wird jedoch bald grau.

*Fibras Deutoxydi Hydrargyri* wird aus einer Sublimatlösung präcipitirt, und ist auch weiß.

*Fibras Cobalti* ist hellroth, und ebenfalls unlöslich in Wasser.

Die *Fibrate* des Natrons und Ammoniaks sind gleich dem des Kali löslich; auch die vom Kalk und von Baryt. Auflösungen von Murias Calcis und Murias Barytae bilden also im *Fibras Potassae* kein Präcipitat.

Fibrin verbindet sich in vielen Verhältnissen mit Basen. Eine Auflösung von *Fibras Potassae* z. B. wurde präcipitirt durch ein *Acetas Plumbi*, welches bei Verdünnung eines sehr consistenten *Extractum Saturni* in Wasser erhalten, wodurch *Acetas sub-plumbicus*, wie bekannt ist, präcipitirt, und sehr viel Blei aus der Flüssigkeit abgesondert wird.

0,4393 dieses *Fibras Plumbi* gaben bei Verbrennung 0,05599 Bleioxyd.

Seine Zusammensetzung ist also:

			Oxygen.	Neutr.	
Bleioxyd	0,05599	12,75	0,914	1	1
Fibrin	0,38331	87,25	21,934	24	16
	<hr/>	<hr/>			
	0,43920	100,00.			

Das Atomgewicht des Fibrins, hienach berechnet, =  $9547 \times \frac{2}{3} = 6365$ , und die Sättigungscapacität = 1,57.

Auf die folgende Weise habe ich noch ein Silber-

salz dargestellt. Fibrin wurde in Essigsäure aufgelöst und durch Ammoniak präcipitirt, abgewaschen und bei 120° getrocknet. Von diesem Fibrin wurde 0,6984 in Essigsäure aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt und mit Nitras Argenti präcipitirt, das Präcipitat auf einem abgewägten Filtrum abgespült und getrocknet. Dieses verbrannt, ließ, nach Abzug der Asche des Filtrums, zurück 0,0375 Silber, welches 0,0401 Silberoxyd giebt.

Die Zusammensetzung dieses *Fibras Argenti* ist also:

			Oxygen.
Silberoxyd	0,0401	5,43	1
Fibrin	0,6984	94,57	64
	<u>0,7385</u>	<u>100,00</u>	

Dieses Salz ist also ein Quadri-Fibras Argenti, so daß das Atomgewicht des Fibrins, hiervon deductirt, ist  $=25254 \times \frac{1}{4} = 6314$ .

Die Sättigungscapacität des Fibrins, aus diesem Silbersalze berechnet, ist  $=1,59$ .

Endlich habe ich noch aus einer essigsäuren Auflösung des Fibrins ein Silbersalz dargestellt, indem ich zu einer möglichst wenig sauren Auflösung des Fibrins Nitras Argenti binzuthat.

Hiervon 0,1964, gab 0,0100 Silber oder 0,01069 Silberoxyd. Also:

Silberoxyd	0,01069	5,45
Fibrin	<u>0,18571</u>	<u>94,55</u>
	<u>0,19640</u>	<u>100,00</u>

Das Atomgewicht des Fibrins hiernach berechnet, ist  $25222 \times \frac{1}{4} = 6305$ , dieses würde also wiederum ein *Quadri-Fibras Argenti* seyn.

Diese Experimente werden also hinreichen, um eine genaue Kenntniß der Zusammensetzung der Fibrinsalze zu gelangen, und wir können aus denselben den allgemeinen Satz ziehen, daß das Fibrin, wiewohl es sich

mit Säuren verbinden kann und als Basis erscheint wie die Salzsäure zeigt — sich dennoch auch mit den Basen verbindet, und also nicht nur eine Stelle nimmt unter den richtig zusammengesetzten Körpern, sondern auch zu denen gehört, welche, trotz ihrer schwachen Verwandtschaft zu anderen, sich nach der Norm mit vielen chemischen Körpern verbinden.

Ich habe nur eine Fibrinart aus höheren Thieren untersucht, da mir die Fibrinsorten im venösen und ätherischen Blute, oder bei verschiedenen Thieren eben so wenig verschieden zu seyn scheinen als die Fasern bei verschiedenen Baumarten. Die Natur zeigt zu deutliche Einheit, um nicht zu einer solchen Anomalie berechtigt zu seyn. Für das Gegentheil kenne ich keinen einzigen Grund. Nur bei den weniger zusammengesetzten Thieren findet sich dieses anders. — Ich will ich hier noch einer Analyse erwähnen, welche mit venösem Ochsenblut ausgeführt habe.

Von venösem Blute, aus der Jugularvene entleert, habe ich nach der oben erwähnten Methode Fibrin abgesondert und gereinigt, und davon ein Salz bereitet. Das Fibrin ward in Kali gelöst, die Lösung mit Essigsäure gesättigt, Nitras Argenti hinzugefügt, das Präcipitat abgewaschen und getrocknet.

1,034 hiervon gab 0,156 Silber, welches jedoch aus der Bereitungsweise des Salzes hervorgeht, mit der Quantität der Asche des Fibrins vermenget war, welche jetzt in Rechnung mußte gebracht werden. Das reine Silber wurde in Salpetersäure aufgelöst, und das Silber durch eine Küchensalz-Auflösung präcipitirt. Auf solche Weise erhielt ich 0,163 Chloruretum Argentum, hiervon sind 0,1228 Silber, welche also 0,13126 Silberoxyd giebt, und 0,0332 Asche, welches vorher mit Silberoxyd verbunden war. Dieses reine Fibrinsilber besteht also aus:

			Oxygen.	
Oxydam Argenti	0,13126	13,12	0,904	1
Fibrin	0,86954	86,88	21,842	24
Reines Salz	<u>1,00080</u>	<u>100,00</u>		
Asche	0,03320			
Unreines Salz	1,03400.			

Woraus hervorgeht, dafs dieses ein Sesqui-Fibrin ist, und das Atomgewicht des venösen Fibrins 6426.

Von einer anderen Kuh wurde das venöse Fibrin in Essigsäure aufgelöst und mit saurem Nitras Argenti präcipitirt, das Präcipitat abgewaschen und getrocknet.

1,378 gab an Silber und Asche 0,0599, welche in Salpetersäure aufgelöst und mit Küchensalz präcipitirt wurde, wobei ich 0,0620 Chloruretum Argenti erhielt. Hiervon sind 0,0467 Silber, welches 0,04992 Silberoxyd und 0,0132 Asche giebt. Die Zusammensetzung dieses Silbersalzes ist also:

Silberoxyd	0,04992	3,434
Fibrin	1,31488	96,566
Reines Salz	<u>1,36480</u>	<u>100,000</u>
Asche	0,01320	
Unreines Salz	1,37800.	

Das Atomgewicht des Fibrins, hieraus berechnet, ist also  $38235 \times \frac{1}{6} = 6372$ .

Dieses Silbersalz giebt also wiederum dasselbe Atomgewicht, und das venöse Ochsenfibrin ist vom arteriellen durchaus nicht verschieden.

Ich muß hierbei noch bemerken, dafs das Fibrin, wegen seiner schwachen Affinität, leicht in mehren Verhältnissen mit Basen kann verbunden werden. Eine etwas grössere oder geringere Quantität Salpetersäure verändert die Quantität Silberoxyd, welche mit dem Fibrin verbunden wird, jedoch stets nach bestimmten Verhält-

nissen. Ganz neutrales Nitras Argenti präcipitirt kein Fibrin aus der Essigsäure; die Verbindung mit dem Silberoxyd muß hier also unterstützt werden durch eine Säure, welche nur das Fibrin präcipitiren kann.

Ich halte diese Erfahrung für desto wichtiger, weil dadurch die Vermuthung beseitigt wird, daß das durch das Fibrin präcipitirte Silber durch die im Fibrin enthaltenen Salze präcipitirt worden seyn könnte. In dem Falle müßte kein Salz durch das früher (S. 262) angewandte, beinahe aschfreie Fibrin haben gebildet werden können, und ich müßte unter verschiedenen Umständen unbestimmte Quantitäten Silber erhalten haben, und nicht bestimmte.

Von demselben venösen Fibrin habe ich einen Fibras Potassae bereitet, und dieses durch Essigsäure etwas übersättigt. Zu der einen Hälfte davon wurde Acetas Plumbi, zu der anderen Nitras Plumbi gethan, die Präcipitate abgewaschen und getrocknet.

1,164 des mit Acetas Plumbi bereiteten Fibras Plumbi gab 0,1534 Bleioxyd.

Also ist die Zusammensetzung dieses Salzes:

Bleioxyd	0,1534	13,278
Fibrin	1,0106	86,822
	<hr/>	<hr/>
	1,1640	100,000.

Das Atomgewicht des Fibrins, hiernach berechnet, ist  $9187 \times \frac{2}{3} = 6062$ .

1,291 des mit Nitras Plumbi bereiteten Fibras Plumbi gab 0,1610 Bleioxyd.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

Bleioxyd	0,161	12,471
Fibrin	1,130	87,529
	<hr/>	<hr/>
	1,291	100,000.

Das Atomgewicht  $9788,5 \times \frac{2}{3} = 6526$ .

Diese zwei Salze, welche wiederum Sesqui-Fibrate

sind, zeigen vorerst, daß ein kleiner Ueberschuß von Säure bewirkt, daß das Fibrin sich als  $1\frac{1}{2}$  Atom mit 1 Atom Bleioxyd verbindet. Die Atomzahlen weichen hier mehr von einander und von den früher erwähnten ab, als ich bei den früheren Experimenten gesehen habe. Wenn man jedoch bedenkt, daß wir hier unreines, also aschehaltiges Fibrin gebraucht haben, so ist dieser Unterschied nicht größer als man erwarten konnte.

Ich habe die Zusammensetzung dieses venösen Fibrins durch die folgenden Experimente noch näher untersucht.

I. 0,498 des erwähnten Fibrins Plumbi, aus Nitras Plumbi und Fibras Potassae bereitet, worin also 0,4359 reines aschefreies Fibrin enthalten ist, gab 0,843 Kohlensäure, 0,273 Wasser.

II. 0,67 des unreinen Fibrins, worin wiederum 8,6 Proc. Asche gefunden wurden, gab:

Stickstoff <i>vor</i> dem Experiment	122,5 C.C.
bei 767 <sup>mm</sup> ,1 und 8° C.	
Stickstoff <i>nach</i> dem Experiment	205 C.C.
bei 768 <sup>mm</sup> und 14° C.	

III. Von demselben Bleisalz, welches durch Acetas Plumbi aus Fibras Potassae dargestellt war, wurden 0,597 zur Bestimmung des Stickstoffes gebraucht. Es ist darin (S. 255) 0,51833 reines aschefreies Fibrin enthalten.

Stickstoff <i>vor</i> dem Experiment	100 C.C.
bei 769 <sup>mm</sup> ,2 und 12° C.	
Stickstoff <i>nach</i> dem Experiment	166 C.C.
bei 770 <sup>mm</sup> ,5 und 15° C.	

Die Zusammensetzung des venösen Fibrins ist also:

	II.	III.
Stickstoff	15,719	15,291
Kohlenstoff		53,476
Wasserstoff		6,952
Sauerstoff		24,281.

Also dieselbe, welche ich für das arterielle Fibrin fand.

Fibrin kann durch Alkohol wiederholte Male ausgekocht werden, ohne eine chemische Veränderung einzugehen. Nur wird dasselbe dadurch ganz weifs von Farbe, und verliert eine grofse Quantität Salz. Auf diese Weise habe ich den Salzgehalt auf 0,9 Proc. reducirt.

In 100 Theilen fand ich:

15,599 Stickstoff

53,106 Kohlenstoff.

Wird Fibrin jedoch lange in Alkohol aufbewahrt, so scheint es zersetzt zu werden. Ich hatte sechs Jahre lang Ochsenblutfibrin in Alkohol aufbewahrt. Jetzt war dasselbe bröcklich, nicht mehr faserig, der Gallerte ähnlich; dasselbe enthielt 7,74 Proc. Asche, und gab:

19,236 Stickstoff.

Ein anderes Experiment:

19,137 Stickstoff.

Weiter habe ich dieses nicht untersucht.

#### Seidenfibrin.

Die Quantität Asche, welche sich hierin fand, war die folgende:

0,442 Grm. verbrannt, liefs zurück 0,0013, also 0,3 Proc. Das Ausziehen mit Essigsäure, welches vorher geschehen war, mag etwas dazu beigetragen haben, um diese Quantität Asche so gering zu machen.

Ich habe dieses Fibrin auf zwei verschiedene Methoden analysirt. Zuerst wurde ein längliches Bündel in die Verbrennungsröhre gelegt, nachdem der hintere Raum derselben erst mit Kupferoxyd angefüllt war, welches zugleich das Fibrin von allen Seiten umgab, und zuletzt, wie man bei der Analyse von stickstoffhaltigen Körpern zu thun pflegt, Kupfer unter das Kupferoxyd gemengt. Nachdem die Verbrennung beendigt und die Röhre durchgesogen war, wurde das Chloruretum Calcii gewägt und also der Wasserstoff bestimmt, die Röhre



schnell abgekühlt, danach die Substanzen aus derselben herausgenommen, alles gut vermengt, die geöffnete hintere Spitze der Röhre schnell zugeschmolzen, und in derselben Röhre die nicht verbrannte Kohle mit demselben Oxyd vermengt, auf's Neue erhitzt, und durch denselben Kali-Apparat die Kohlensäure, welche sich noch entwickelte, aufzufangen. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,3138 gab 0,5428 Kohlensäure u. 0,1861 Wasser  
 II. 0,3311 - 0,5740 - - - 0,1932 -

Da ich fürchtete vielleicht nicht allen Kohlenstoff verbrannt zu haben, legte ich in den Hintergrund der Verbrennungsröhre, welche auf die erwähnte Weise eingerichtet war, etwas Chloras Potassae, und trieb einen Strom Oxygengas über den Inhalt der Röhre, nachdem keine Kohlenstoffsäure mehr durch das Kupferoxyd entwickelt wurde. Auf diese Weise erhielt ich:

- III. 0,7540 gab 1,3350 Kohlensäure.  
 IV. 0,4100 gab 0,7288 Kohlensäure.  
 V. 0,5516 gaben zur Bestimmung des Stickstoffs:  
 Stickstoff *vor* dem Experiment = 113 C. C.  
 bei 756<sup>mm</sup>,2 und 7° C.  
 Stickstoff *nach* dem Experiment = 190 C. C.  
 bei 753<sup>mm</sup>,5 und 5° C.  
 VI. 0,434 zum nämlichen Zweck gab:  
 Stickstoff *vor* dem Experiment 115,5 C. C.  
 bei 749<sup>mm</sup>,4 und 15° C.  
 Stickstoff *nach* dem Experiment 180 C. C.  
 bei 744<sup>mm</sup>,1 und 13° C.

Wenn man die Asche mit in Rechnung bringt, so erhält man auf 100 Theile:

	I.	II.	III u. VI.	IV u. V.
Stickstoff			17,668	17,018
Kohlenstoff	47,973	48,081	49,107	49,271
Wasserstoff	6,609	6,503	6,503	6,503
Sauerstoff			26,722	27,208

Hieraus geht nun hervor, daß das Kali durch das

Chloras Potassae an Gewicht gewonnen hat. Da jedoch die zwei ersten Experimente so sehr übereinstimmende Resultate gaben, so theilte ich dieselben mit.

Die Sättigungscapacität dieses Fibrins bestimmte ich, indem ich trocknes Salzsäuregas über dasselbe trieb, und danach so lange atmosphärische Luft, bis sich keine freien Dämpfe mehr zeigten.

0,5210 Grm. Seidenfibrin auf 120° C. getrocknet, nahm bei 14° C. an Gewicht zu 0,0389, woraus sich das Atomgewicht = 6096 ergibt.

Reduciren wir nun die Resultate der Analyse, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

	Atome.		
Stickstoff	12	1062,216	17,60
Kohlenstoff	39	2981,043	49,38
Wasserstoff	63	393,207	6,51
Sauerstoff	16	1600,000	26,51
		<hr/>	<hr/>
		6036,366	100,00.

Diese Resultate zeigen, daß man sich auf die Genauigkeit der Analyse verlassen muß, da ein Unterschied von einigen Milligrammen Salzsäure, in dem Fibrin vorhanden, das Atomgewicht, welches daraus deducirt wird, merklich modificiren kann. Es ist jedoch von desto größerer Wichtigkeit hierauf zu achten, da man mit einem Körper zu thun hat, woraus die Salzsäure sehr leicht kann ausgetrieben werden. Deshalb bemerkte ich auch die Temperatur, in welcher der Salzsäuregehalt bestimmt wurde. Dessen ungeachtet habe ich jedoch das Atomgewicht auch noch durch Sättigung des Fibrins mit trockenem Ammoniakgas bestätigt.

0,4490 Grm. nahmen, nach der erwähnten Methode, 0,0079 Ammoniak auf, wodurch das Atomgewicht = 6095 bestimmt ward, welches mit dem aus der Sättigung mit Salzsäure und dem aus den Resultaten der Analyse deducirten sehr gut übereinstimmt.

Die gefundene Quantität Salzsäure, welche sich mit dem Seidenfibrin verbunden hat, steht im genaueren Verhältnisse mit der Zusammensetzung derselben.

			Wasserstoff.	
Salzsäure	0,0389	6,962	0,1907	1
Seidenfibrin	0,5210	93,038	6,0475	31 $\frac{1}{2}$
	<u>0,5599</u>	<u>100,000.</u>		

Also ist bei 2 At. Salzsäure, nach der gefundenen Quantität, der Wasserstoff des Seidenfibrins 31  $\frac{1}{2}$  oder  $=\frac{1}{2} \times 63$  Mal von der Säure, welches mit der Analyse übereinstimmt.

Die Zusammensetzung der Ammoniakverbindung ist:

			Wasserstoff.	
Ammoniak	0,0079	1,73	0,302	1
Seidenfibrin	0,4490	98,27	6,387	21
	<u>0,4569</u>	<u>100,00</u>		

oder dieses drei Mal genommen, 1 : 63. Da jedoch die Salzsäureverbindung einen größeren Gewichtstheil Salzsäure enthält, so hat diese die meiste Glaubwürdigkeit.

Dieses ist also die vollständigste Bestätigung der Analyse und der Berechnung, welche uns zugleich beweist, daß es bei organischen Stoffen, welche ein großes Atomgewicht haben, nie überflüssig ist, durch eine Wasserstoffsäure die Quantität Wasserstoff, welche sich aus der Analyse ergibt, und also die Atomenzahl des Wasserstoffs zu controliren.

Eine Ammoniakverbindung kann also auch den Stickstoffgehalt controliren, und es ist wirklich zu bedauern, daß dieses so wenig gethan wird. Wir geben hier ein Beispiel für unser Seidenfibrin. Dasselbe besteht aus:

		Stickstoff.	
Ammoniak	1,73	1,4279	1
Seidenfibrin	98,27	17,2660	12
	<u>100,00.</u>		

Hieraus ergibt sich, daß gerade zwölf Mal mehr Stickstoff im Seidenfibrin als im Ammoniak vorhanden ist, wodurch die Richtigkeit unserer Berechnung genügend bestätigt wird.

Die übrigen Körper, die ich jetzt betrachten will, konnte ich jedoch in keinem richtigen Verhältniß mit dem Ammoniak verbinden. Für das Seidenfibrin kann man also die Sättigungscapacität bestimmen = 1,654, und das Atomgewicht = 6036,366.

Vergleicht man nun diese Zusammensetzung des Seidenfibrins mit der des Blutfibrins, so ergibt sich ein merklicher Unterschied. Bei meiner früheren Untersuchung (siehe diese Annalen, Bd. XXXVII S. 594) äußerte ich die Meinung, daß beide wohl identisch seyn könnten, da ein bloßer Unterschied in Eigenschaften mich zur Annahme einer wesentlichen Differenz nicht zu berechtigen schien, um so mehr, da viele Forscher unserer Zeit die Chemie mit wenig bekannten — neuen — Körpern überfüllen. Wenn man die Zusammensetzung eines Körpers nicht, kennt, sollte man das niemals thun. — Jetzt wissen wir mit Gewißheit, daß das Seidenfibrin ein eigener Körper ist, welcher einen eigenen Namen verdient, und vielleicht in anderen Geweben oder bei Thieren niedriger Ordnungen gefunden wird, und auf jeden Fall einen Hauptbestandtheil der Seide ausmacht.

#### Seiden-Eiweiß.

Dieses wurde auf's Neue, dargestellt durch Auskochung von weißer Seide in Wasser, Verdampfung desselben bis zur Trockne, Abwaschung des Restes mit Wasser; die noch anhängende Gallerte wurde filtrirt und abgespült. Der getrocknete Eiweißstoff wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen.

0,1 Grm. desselben gab an Asche 0,011, also 11 Proc., welche Quantität weit größer ist als die, welche ich von anderer Seide früher erhielt; jedoch bei Wieder-

holung des Experiments erhielt ich gleiche Resultate. Die Seide, welche ich jetzt untersuchte, war viel rauher und härter als die frühere. Vielleicht steht dieser Unterschied in Verbindung mit den abweichenden Eigenschaften des Eiweißstoffes.

I. 0,2060 gab 0,3582 Kohlensäure und 0,1200 Wasser.

II. 0,265 gab zur Bestimmung des Stickstoffs:

Stickstoff *vor* dem Experiment 78,5 C.C.  
bei 769<sup>mm</sup>,7 und 15°,75

Stickstoff *nach* dem Experiment 108 C.C.  
bei 769<sup>mm</sup>,9 und 14°.

Dies giebt, die Asche mit berechnet, auf 100 Th.:

Stickstoff	15,456
Kohlenstoff	54,005
Wasserstoff	7,270
Sauerstoff	23,269 <sup>1)</sup>

#### Eiweißstoff von Eiern.

Das Albumin von einigen frischen Eiern wurde mit kaltem Wasser gerieben und vermengt, und eine halbe Stunde zum Klären hingesezt. Auf diese Weise befreit man das Albumin von den Zellen, welche dasselbe einschließen; dieselben fallen zu Boden, während das Albumin aufgelöst bleibt. Die Auflösung, durch das Filtrum von den Zellen und Fasern befreit, wurde, zur Coagulation des Eiweißstoffes, gekocht. Das coagulierte Albumin wurde in ein Cylinderglas gethan, fein zertheilt, mit kaltem Wasser übergossen und umgerührt; nachdem es gesunken war, wurde das Wasser abgossen, und dies einige Male wiederholt. Danach wurde das Albumin zur Trockne abgedampft, fein gerieben, mit Alkohol angezogen und getrocknet.

0,197 dieses Albumins liefs an Asche zurück 0,004; also 2,03 Proc.

1) Weiter unten (siehe Gallerte) folgt das Atomgewicht und die Sättigungscapacität dieses Körpers.

1,031, auf die, S. 256, angegebene Weise mit Salpetersäure behandelt, gab 0,056 Sulphas Barytae, also ungefähr so viel wie das Blutfibrin. Jedoch muß ich hierbei wiederholen; daß die löslichen Sulphate des Albumins in dem zum Abspülen gebrauchten Wasser zurückgeblieben seyn werden, weshalb wir auch im Allgemeinen so wenig Salze erhielten.

I. 0,3850 gab 0,7361 Kohlensäure u. 0,2394 Wasser.

II. 0,4770 - - - - - 0,2865 -

III. 0,2925 - Stickstoff vor d. Experiment 80 C. C.  
bei 770<sup>mm</sup>,8 und 14°

Stickstoff nach d. Experiment 117 C. C.  
bei 770<sup>mm</sup> und 14°,25.

Die Asche hinzugerechnet, erhalten wir, nach Reduction, das folgende Resultat:

	I. u. III.	II.
Stickstoff	15,696	
Kohlenstoff	53,960	
Wasserstoff	7,052	6,812
Sauerstoff	23,292.	

Bei dieser großen Uebereinstimmung des Eiweißes von Seide und Eiern hielten wir es für überflüssig, mehrere Analysen zu bewerkstelligen.

1,4511 dieses Eiweißstoffes von Eiern nahm an Salzsäuregas auf 0,1675, woraus sich das Atomgewicht = 3942 ergibt, oder das Doppelte = 7884, welches um so mehr wahrscheinlich ist, da Körper, wie dieser, eine sehr geringe Sättigungscapacität haben, und also ein großes Atomgewicht besitzen müssen.

Jedoch fand ich auf eine zweckmäßigere Weise ein etwas geringeres Atomgewicht. Frisches Eiweiß nämlich wurde mit Wasser abgerieben und durch Leinwand filtrirt, um das Zellgewebe abzusondern. Die Flüssigkeit wurde mit Nitras Argenti präcipitirt, wobei sich viel floeki-

flockiger Niederschlag bildete, welcher abgespült und getrocknet wurde.

2,0512 desselben gaben, nach Verbrennung, 0,310 Silber. Die Quantität der im Eiweißstoff enthaltenen Salze kann den Silbergehalt etwas vergrößern; dieselbe beträgt 2,07 Procent. — 0,2622 desselben Eiweißes, von demselben Ei genommen, gab, getrocknet und verbrannt, 0,0054 Asche, also ungefähr die früher (S. 271) angegebene Quantität. Jedoch bleiben durch die Salpetersäure des Nitras Argenti, Kalk und andere Basen aufgelöst, und können also durch das Albuminas Argenti nicht präcipitirt werden. Bloß die Säuren, welche in Salpetersäure nicht lösliche Silbersalze geben, können davon nicht abgeschieden werden. — Jedoch hat diefs auf die Berechnung zu wenig Einfluß, um uns dabei aufzuhalten; auch die Kohle des Eiweißstoffes wird einige derselben zersetzen.

Hinsichtlich der Darstellung dieses Silbersalzes muß ich noch bemerken, daß dasselbe, wenn es feucht ist, schnell zersetzt wird, vorzüglich in Berührung mit der atmosphärischen Luft, selbst im Dunkeln; so daß es dunkel gefärbt und endlich schwarz wird. Deshalb muß man dieses Salz in vielem Wasser schnell von anhängendem Nitras Argenti reinigen und trocknen.

Das Albuminas Argenti besteht, nach obigen Daten, aus:

				Oxygen.
Silberoxyd	0,3313	16,15	1,1113	1
Albumin	1,7199	83,85	19,278	17
	<u>2,0512</u>	<u>100,00.</u>		

Das Atomgewicht des Albumins ist also = 7538.

Hiernach berechnet, erhalten wir die folgende Zusammensetzung des Albumins:

	Atome.		
Stickstoff	13	1150,734	15,50
Kohlenstoff	53	4051,161	54,56
Wasserstoff	84	524,143	7,06
Sauerstoff	17	1700,000	22,88
		<u>7426,038</u>	<u>100,00.</u>

Die Sättigungscapacität des Albumins, nach dem Silbersalze berechnet, ist  $= 1,346$  oder  $\frac{1}{17}$  ihres Sauerstoffgehaltes. Diese Berechnung kommt hinlänglich mit der gefundenen Zusammensetzung und dem aus der Sättigungscapacität deducirten Atomgewicht überein.

Die Resultate, welche andere Chemiker fanden, stimmen mit den unsrigen im Ganzen überein. Gay-Lussac und Thénard untersuchten das Eiweiß, ohne es vorher vom Zellgewebe befreit zu haben, auch zogen sie dasselbe nicht mit Alkohol aus, und brachten 6,1 Proc. Asche — nach unserer Erfahrung also zu viel — in Rechnung. Michaelis trocknete das Serum vom arteriellen und venösen Blute, ohne irgend einen Versuch zu machen, dasselbe zu reinigen; er brachte 9,9 Proc. Asche in Rechnung. Auch Prout analysirte das Serum vom venösen Menschenblut. Die Resultate dieser Chemiker sind die folgenden:

	G. L. u. Th.	Michaelis.		Prout.
		Arter.	Venös.	
Stickstoff	15,705	15,562	15,505	15,550
Kohlenstoff	52,883	53,009	52,650	49,750
Wasserstoff	7,540	6,993	7,359	7,775
Sauerstoff	23,782	24,436	24,484	26,925.

Der hier bemerkte Wasserstoffgehalt, mit Ausnahme des arteriellen Blutes, ist zu groß und der Kohlenstoffgehalt zu gering angegeben. Auch bei unserer Analyse fand sich der Kohlenstoffgehalt etwas zu klein, welches sich aus der Unmöglichkeit, den Eiweißstoff so fein zu vertheilen wie dies bei andern Körpern geschehen kann,



erklären läßt. — Merkwürdig ist die Uebereinstimmung in den Bestimmungen des Stickstoffs bei den vier angeführten Experimenten.

Es schien mir, daß die Frage über den Unterschied des coagulirten und nicht coagulirten Eiweißstoffes jetzt wohl entschieden werden könne. Zur Analyse war ein bei 125° getrockneter und also coagulirter Eiweißstoff gebraucht, zur Bildung des Silbersalzes hingegen nicht coagulirter angewandt. Beide gaben dasselbe Atomgewicht, woraus man jedoch noch nicht schliessen darf, daß sie identisch sind, wohl aber, daß ihre Zusammensetzung in einem bestimmten Verhältniß zu einander steht.

Um zu erforschen, ob die eine vielleicht eine polymerische Modification der anderen Art seyn könne, habe ich die folgende Untersuchung in's Werk gestellt. Da Säuren den Eiweißstoff coaguliren, so mußte, wenn ich statt des früher gebrauchten neutralen, jetzt ein sehr saures Nitras Argenti gebrauchte, sich der Eiweißstoff im coagulirten Zustande mit dem Silberoxyd verbinden, und also vielleicht eine von der ersteren verschiedene Verbindung erhalten werden.

Eiweißstoff, von dem Zellgewebe befreit, durch sehr saures Nitras Argenti präcipitirt, wurde durch Verbrennung zersetzt.

I. 0,8914 gab 0,0736 Silber.

II. 0,6145 - 0,0515 -

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also die folgende:

	I.		II.	
Silberoxyd	0,0787	8,84	0,0551	8,97
Albumin	0,8127	91,16	0,5594	91,03
	<u>0,8914</u>	<u>100,00</u>	<u>0,6145</u>	<u>100,00.</u>

Hieraus ergibt sich, daß unsere Vermuthung sich bestätigt findet, und daß der coagulirte Eiweißstoff wirklich eine polymerische Modification des nicht coagulirten

ist. Das Atomgewicht des coagulirten, aus der Analyse deducirt, ist also  $=14852 \times \frac{1}{2} = 7426$ .

Experiment I giebt  $14990 \times \frac{1}{2} = 7495$ .

- - II -  $14737 \times \frac{1}{2} = 7368$ .

Das Atomgewicht des coagulirten Seiden-Eiweissstoffs fand ich <sup>1)</sup>  $=15488 \times \frac{1}{2} = 7744$ .

Ich habe diese Resultate noch ferner bestätigt. Eiweiss, wie immer von frischen Eiern und vom Zellgewebe gereinigt, wurde in Wasser zertheilt und das, S. 260, angegebene Acetas Plumbi hinzugethan. Die Hälfte davon wurde sogleich filtrirt, die andere Hälfte gekocht, und dann filtrirt. Während des Kochens wurden Flokken gebildet und die Flüssigkeit hell. Auf diese Weise mußte der eine Eiweissstoff nicht coagulirt, der andere coagulirt sich mit dem Bleioxyd verbinden.

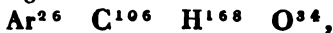
I. 0,4094 des gekochten gab 0,02786 Bleioxyd.

II. 0,2990 des ungekochten gab 0,03679 -

Die Zusammensetzung dieser Salze ist also:

	I.	II.
Bleioxyd	6,805	12,305
Eiweissstoff	93,195	87,695
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	100,000	100,000.

Und das Atomgewicht der Eiweissstoffe, wenn man jedes Salz berechnet als zusammengesetzt aus 3 At. Basis und 4 At. Albumins, des coagulirten  $=14323$ , des nicht coagulirten  $=7458$ . Ohne Zweifel ist also die Zusammensetzung des coagulirten Eiweissstoffes:



des nicht coagulirten:



Diese letztere konnte genauer bestimmt werden, denn beim coagulirten Salze bleibt leicht etwas Coagulum frei zurück, oder schließt etwas Oxyd mechanisch ein. Deshalb haben wir die Salze des nicht coagulirten

auch zur Bestimmung der Zusammensetzung des Albumins gebraucht. Es blieb nun noch übrig das Albumin des Blutes zu untersuchen.

#### Albumin des Blutes.

Dasselbe wurde auf die folgende Weise aus dem Serum des Blutes eines Patienten von mittelmäßigem Alter bereitet, welchem, nachdem er etwas Blut ausgehustet hatte, ein gewöhnlicher Aderlaß verordnet war. Weder die allgemeinen Symptome noch das Blut zeigten einige Spuren von Entzündung. — Bei einer gewissen Menge dieses farblosen Serums wurde zur Neutralisirung des alkalischen Körpers etwas Essigsäure gethan, und darnach neutrales Nitras Argenti; das weiße Präcipitat wurde schnell abgospült und getrocknet.

I. 1,0754 hiervon gab 0,1638 Silber.

II. 1,2280 - - 0,1874 -

woraus sich die folgende Zusammensetzung des Albumins Argenti ergibt:

	I.		II.	
Silberoxyd	0,1751	16,28	0,2003	16,31
Albumin	0,9003	83,72	1,0277	83,69
	<u>1,0754</u>	<u>100,00</u>	<u>1,2280</u>	<u>100,00.</u>

Und das Atomgewicht des Albumin:

I.	II.
7464	7447.

Der sich hier ergebende Unterschied mit dem Albumin von Eiern kann aus den verschiedenen beigemengten Körpern leicht erklärt werden; jedoch stimmt dieses Resultat noch besser mit dem der Analyse überein.

Die noch übrige Quantität Serum wurde erwärmt und beim Coagulationspunkt heißes Wasser hinzugegan, das Coagulum so viel wie möglich zertheilt, mehre Male mit

heißem Wasser abgespült, darauf wiederholte Male mit Alkohol ausgezogen und getrocknet. 0,345 hiervon gab 0,0041 Asche, also 1,2 Proc.

I. 0,799 gab 1,5530 Kohlensäure, 0,4990 Wasser.

II. 0,770 gab Stickstoff vor dem Experiment 181 C. C.  
bei 745<sup>mm</sup>,1 und 7°  
Stickstoff nach dem Experiment 286 C. C.  
bei 748<sup>mm</sup>,8 und 13°,75.

Die Reduction ergibt hieraus die folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	15,843
Kohlenstoff	54,398
Wasserstoff	7,024
Sauerstoff	22,744.

Die Zusammensetzung ist also dieselbe wie die für den Eiweißstoff der Eier und der Seide gefundene. Es giebt also wahrscheinlich nur *eine* Art Eiweißstoff im Thierreich, sowohl in den höheren als niederen Ordnungen desselben, eine Substanz, deren Zusammensetzung von der von allen anderen bis jetzt bekannten Körpern verschieden ist.

Die *Salze* des Eiweißstoffes kann man leicht darstellen, die löslichen unmittelbar und die nicht löslichen entweder unmittelbar oder durch zweifache Decomposition. Die Kali- und Natronsalze erhält man, indem man eine Auflösung dieser Basen zu gereinigtem Eiweiß thut und zur Trockne abdampft. Fügt man dieselbe zum coagulirten Eiweißstoff, so wird dieser auf's Neue aufgelöst. Die *b* Albuminate sind also, gleich den *a* Albuminaten löslich.

*Kalk*- und *Baryt*-Wasser machen nicht coagulirte selbst hell. Baryt verursacht nach einiger Zeit etwa Präcipitat, welches in Essigsäure löslich ist, und aus etwas Carbonas Barytae besteht.

Das Albuminas Cupri ist nicht löslich, und wird dargestellt, indem man z. B. Sulphas Cupri zu auflösen

**Albumin thut.** Durch sauer reagirendes Sulphas Cupri wird das Salz aufgelöst. Das neutrale Albuminat ist nicht löslich, das saure löslich. Unter der Luftpumpe konnte ich dieses lösliche Salz nicht zur Krystallisation bringen. Vielleicht ist dasselbe ein Doppelsalz von Sulphas- und Albuminas-Cupri, welches aufgelöst bleibt. Durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes wird das Albuminat in die *b* Modification verändert. — Dieses Albuminas Cupri, welches durch's Kochen dargestellt wird, hat wiederum das doppelte Atomgewicht.

0,821 gab durch Verbrennung 0,025 Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung dieses *b* Albuminas Cupri ist also:

Kupferoxyd	0,025	3,045
<i>b</i> Albumin	0,796	96,955
	<hr/>	<hr/>
	0,821	100,000

und das Atomgewicht des Albumins = 15791.

Da nun das *a* Albumin durch Schwefelsäure nicht coagulirt, so wird die neutrale Verbindung ohne Zweifel ein *a* Albuminat seyn.

Da Salpeter- und Salzsäure das Albumin präcipitiren, so kann man deren metallische Salze nicht anwenden, um *a* Albuminate darzustellen. Wenn also durch Nitras Cobalti, Murias Platini in Wasser, Murias Auri u. s. w. Präcipitate in dem Albumin gebildet werden, so ist dies kein Beweis, daß sich Verbindungen des Albumins mit den Oxyden dieser Metalle gebildet haben. — Diese Salze verdienen eine nähere Untersuchung.

#### Gallerte von Hirschgeweih (*Cornu Cervi off.*)

Reines Cornu Cervi wurde zwei Stunden mit Wasser ausgekocht, die erhaltene Gallerte mit Alkohol ausgekocht und getrocknet.

0,518 liefs, nach Verbrennung, 0,028 Asche, also 5,406 Proc. zurück.

- I. 0,8218 gab 1,4071 Kohlensäure u. 0,4532 Wasser.  
 II. 0,3865 gab 0,2186  
 III. 0,816 gab:  
     Stickstoff *vor* dem Experiment 185,5 C. C.  
         bei 768<sup>mm</sup> und 15°  
     Stickstoff *nach* dem Experiment 299 C. C.  
         bei 770<sup>mm</sup>,8 und 13°.  
 IV. 0,289 gab:  
     Stickstoff *vor* dem Experiment 79 C. C.  
         bei 775<sup>mm</sup>,2 und 13°,25  
     Stickstoff *nach* dem Experiment 119,25 C. C.  
         bei 776<sup>mm</sup> und 12°,25.

Welches, wenn wir die Asche mit in Rechnung bringen, in Procenten giebt:

	I. u. III.	II. u. IV.
Stickstoff	18,350	18,388
Kohlenstoff	50,048	50,048
Wasserstoff	6,477	6,643
Sauerstoff	25,125	24,921.

#### Gallerte von Fischleim.

Von sehr schöner Ichthyocolla wurde eine gewisse Quantität eine halbe Stunde lang in Wasser eingekocht, die Gallerte auf einem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol ausgekocht und getrocknet.

0,5891 gab, bei Verbrennung, 0,0038 Asche, also 0,64 Procent.

- I. 0,51 gab 0,9301 Kohlensäure und 0,3030 Wasser.  
 II. 0,673 gab:  
     Stickstoff *vor* dem Experiment 105 C. C.  
         bei 754<sup>mm</sup>,8 und 12°  
     Stickstoff *nach* dem Experiment 204 C. C.  
         bei 760<sup>mm</sup>,8 und 12°.

Welches, wenn wir die Asche mit berechnen, auf 100 Theile die folgende Zusammensetzung giebt:

Stickstoff	18,313
Kohlenstoff	50,757
Wasserstoff	6,644
Sauerstoff	24,286.

Es geht nun aus dieser Analyse genügend hervor, daß beide Arten Gallerte dieselbe Zusammensetzung haben, und daß sie, wenn man die Differenz der Asche nicht berücksichtigt, identisch sind.

Es kostete viele Mühe, die Sättigungscapacität derselben zu bestimmen, da keine eigentliche Basis mit der Gallerte eine Verbindung bildet, welche man präcipitiren kann. Hierzu habe ich Sulphas Deutoxydi Ferri gebraucht, womit ich eine Fischleim-Solution kochte. Dadurch bildete sich in einer concentrirten Auflösung von Gallerte ein Coagulum, welches bei mäßiger Wärme aufgelöst wird. Beim Kochen bilden sich rothgelbe Flokken, welche abgespült und bei 120° getrocknet wurden; dieselben bestehen aus einem Subsulphas Ferri und Gallerte.

I. 0,533 derselben wurden verbrannt und stark geblüht. Es blieben Protoxydum Ferri und Eisen zurück, Durch Salpetersäure wurde das Eisen mehr oxydirt, und alles in Nitras Deutoxydi Ferri verändert, welches durch Glühen in Deutoxydum Ferri zerlegt wurde. Hiervon blieben übrig 0,238. Es waren also 0,295 Gallerte und Schwefelsäure zersetzt und verflüchtigt.

II. Um zu bestimmen, ob das Eisen in dieser Verbindung als Subsulphas vorhanden sey, wurden 0,678 dieser Gallerte-Eisen-Verbindung in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Auflösung durch Murias Barytae präcipitirt. Der auf diese Weise gebildete Sulphas Barytae betrug 0,236, worin 0,0811 Schwefelsäure enthalten sind. Die Körper sind also in der Art verbunden, daß Sulphas Sexferricus mit Gallerte verbunden ist; denn in 0,678 der Gallerte-Verbindung ist, nach Super. I, 0,3028 Eisenoxyd, welches, auf Subsulphas reducirt, 0,233 Schwe-

felsäure giebt, oder das dreifache der gefundenen Quantität.

Indem ich dieselben Experimente mit Gelatina Cornu Cervi wiederholte, erhielt ich ähnliche Resultate, welche jedoch, wegen des größeren Salzgehaltes derselben, nicht eben genau seyn konnten.

III. Aus 0,2526 d. Eisenverbindung 0,1226 Eisenoxyd.

IV. Aus 0,5890 - - - 0,203 Sulph. Barytae.

100 Th. der Gallerte-Eisen-Verbindung enthalten also:

	I. II.	III. IV.
Gallerte	43,39	39,64
Deutoxydum Ferri	44,65	48,51
Schwefelsäure	11,96	11,85
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

oder:

	I. II.	Die Salze mit berechnet.	III. IV.	Die Salze mit berechnet.
Gallerte	43,39	43,668	39,64	41,783
Sulphas Sexferrius	56,61	56,332	60,36	58,217
	<u>100,00</u>	<u>100,000</u>	<u>100,00</u>	<u>100,000.</u>

Bei der Berechnung der Salze habe ich den Salzgehalt vom Eisenoxyd abgezogen und die Gallerte hinzu addirt. Vielleicht wird die Zusammensetzung dieser Salze durch die Schwefelsäure der Eisenverbindung modificirt.

Das Atomgewicht des Sulphas Sexferrius ( $\overset{\text{F}^{\circ}}{\text{S}}^{\text{S}^{\circ}}$ ) ist nun = 7373,94.

Die Quantität Sauerstoff im Eisenoxyd (nach

Super. I) ist 13,6897

- - - in der Schwefelsäure 7,1593

20,8490

- - - in der Gallerte 10,7477

also  $\frac{1}{2}$



oder die Quantität Sauerstoff des Eisenoxyds, welches mit 100 Th. Gallerte verbunden ist	31,57
oder die Quantität der Schwefelsäure, welche mit 100 Th. Gallerte verbunden ist	16,49
	<hr/>
	48,06

also das Doppelte derjenigen, welche in 100 Th. Gallerte gefunden wird, berechnet nach Exper. I und II. Wenn man nun nach der ersten oder reinsten Verbindung des Fischleims, welcher nur 0,64 Proc. Asche enthält, reducirt, so wird das Atomgewicht der Gallerte = 5716 (nach I. II., die Salze mit berechnet).

Also ist die Zusammensetzung der Gallerte:

	Atome.		
Stickstoff	12	1062,216	18,77
Kohlenstoff	37	2828,169	50,06
Wasserstoff	58	361,908	6,40
Sauerstoff	14	1400,000	24,77
		<hr/>	<hr/>
		5652,293	100,00.

Bei dieser bestimmten Gleichheit der Berechnung mit dem Atomgewicht, welches sich aus der Verbindung der Gallerte mit dem Eisensalze ergibt, dürfen wir die Zusammensetzung der Gallerte für bekannt halten, und ihre Sättigungscapacität = 1,77 setzen. Es hat mir noch nicht gelingen wollen die Gallerte mit einem einfachen Oxyd so zu verbinden, daß ich daraus mit Gewisheit die Verbindungs-Quantitäten berechnen konnte.

Ich habe nur von diesen zwei Arten Gallerte die Zusammensetzung untersucht, da sie die reinsten sind, welche man darstellen kann; die Fischleimgallerte ist die reinste. Mit der Untersuchung des Müller'schen *Chondrins* (siehe diese Annalen, 1836. No. 6) bin ich jetzt beschäftigt, welches ich jedoch, aus den von demselben angegebenen Eigenschaften, für keinen eigenen Körper halten kann. Jede gallertartige Substanz, welche man

durch Auskochen von thierischen Körpern erhält, kann Leimstoff enthalten, welcher jedoch noch kein reiner, eigener Leimstoff zu seyn braucht; denn der reine Leimstoff verbindet sich auch mit anderen Körpern, und bildet damit vielleicht Körper, welche durch Alkohol, Gerbsäure, Chlorür u. s. w. präcipitirt werden. Und wenn auch z. B. die Seiden-Gallerte einige Eigenschaften hat, welche im gewöhnlichen Leimstoff nicht gefunden werden, so kann man doch bloß aus der Zusammensetzung auf das Bestehen eines eigenen Körpers schließen.

Gay-Lussac und Thénard untersuchten den Fischleim; und fanden folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	16,988
Kohlenstoff	47,881
Wasserstoff	7,914
Sauerstoff	27,207.

Man muß besonders darauf achten, die Gallerte nicht zu lange zu kochen, da dadurch ihre Eigenschaften, ja vielleicht die Zusammensetzung, verändert wird. Diefs habe ich deshalb mit Sorgfalt vermieden.

#### A. Seidengallerte.

Aus dem angegebenen Grunde bereitete ich dieselbe, indem ich die Seide nur eine Stunde lang mit Wasser kochte, die Auflösung auf einem Wasserbade, unter Siedhitze, abdampfte, den Ueberrest wieder mit Wasser auskochte, ganz hell abfiltrirte, um den anklebenden Eiweißstoff abzusondern, und endlich durch Alkohol das Fett u. s. w. auszog.

0,205 gab 0,0106 Asche, also 5,2 Procent.

I. 0,647 gab 1,0936 Kohlensäure und 0,3503 Wasser.

II. 0,620 gab:

Stickstoff <i>vor</i> dem Experiment	178 C. C.
bei 754 <sup>mm</sup> ,7 und 8°,75	
Stickstoff <i>nach</i> dem Experiment	279 C. C.
bei 751 <sup>mm</sup> ,1 und 16°.	

Auf 100 Th. reducirt, erhalten wir also die folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	19,190
Kohlenstoff	49,491
Wasserstoff	6,357
Sauerstoff	24,962.

Die auf diese Weise dargestellte Seidengallerte stimmt also in Zusammensetzung mit der Hirschhorn- und Fisch-Gallerte überein. — Durch Sulphas Deutoxydi Ferri wird auch die Seidengallerte in der Siedhitze präcipitirt.

0,591 gab, nach der S. 281 angegebenen Methode, 0,244 Eisenoxyd, worin also 41 Proc. Eisenoxyd enthalten ist. Dieses wird jetzt hinreichen, um anzunehmen, daß diese Gallerte auch die nämliche Zusammensetzung hat, wie die übrigen Arten, um so mehr, wenn man bedenkt, daß diese Körper eine unbestimmte Quantität Salze enthalten, deren Verbindungen man nicht bestimmen kann, welche jedoch die Verbindungen selbst modificiren, und bald als Basen, bald als negative Körper in Rechnung kommen.

Hinsichtlich des Präcipitats der Gallerte durch Sulphas Deutoxydi Ferri muß ich bemerken, daß sich dasselbe, welche Art Gallerte man auch vor sich habe, stets dann erst bildet, wenn die Flüssigkeit im Begriff ist zu kochen. Erst bildet sich in der gewöhnlichen Temperatur ein Coagulum, welches bei mäßiger Wärme wieder aufgelöst wird, und ungefähr bei der Siedhitze ein Präcipitat bildet. Das Coagulum scheint seine Farbe bloß von der Flüssigkeit zu entlehnen, da es selbst weiß zu seyn scheint; das Präcipitat bildet rothgelbe Flocken. Der Satz, daß Sulphas Ferri den Leimstoff präcipitirt, ist also nicht ganz richtig. — Eine saure Solution von Sulphas Deutoxydi Ferri hat weder die Eigenschaft Gallerte in der gewöhnlichen Temperatur zu coaguliren, noch in der Siedhitze zu präcipitiren.

Noch will ich auf einige Eigenschaften der Gallerte aufmerksam machen. Diese Eigenschaften können sehr verschieden seyn, wiewohl die Gallerte, derselbe Körper bleibt, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

Hirschhorn-Gallerte, welche mit Alkohol ausgekocht und bei  $125^{\circ}$  getrocknet worden, ganz weiß geblieben und also gewiß nicht zersetzt war, konnte ich durch Kochen in Wasser nicht wieder in Gallerte verändern. Die Körnchen dehnten sich im Wasser etwas aus, wurden jedoch nicht aufgelöst, machten das Wasser nicht consistent und klebten durchaus nicht. Gallerte kann also, ohne zersetzt zu werden, ihre Eigenschaft, dem Wasser eine gallertartige Consistenz mitzutheilen, verlieren. Denn daß dieselbe durch das Trocknen wirklich nicht zersetzt worden ist, beweisen die Analyse und die Verbindungs-Quantitäten zur Genüge. — Fischleim-Gallerte behält jedoch nach dem Trocknen ihre Löslichkeit, Seidengallerte nicht.

Die getrocknete Seidengallerte kann man leicht pulverisiren, die vom Hirschhorn beschwerlich, und dieselbe ist so hart, daß man damit Risse in's Glas machen kann, wenn man sie in einem Mörser reibt.

Das folgende Beispiel zeigt deutlich, daß man bei der Annahme einer neuen Gallerte-Art sich nicht bloß auf Eigenschaften stützen darf. Früher habe ich schon gesagt, daß Seidengallerte durch das, S. 262, erwähnte Acetas Plumbi präcipitirt wird, und während ich jetzt dieses Präcipitāt näher untersuchte, zeigt sich, daß dasselbe im Verhältniß der gebrauchten Quantität Seiden-Leimstoff sehr wenig war, und daß dasselbe in einer ganz klaren Abkochung von Seide, welche nur eine kurze Zeit gekocht war, — wie wir dieselbe zu unserer oben erwähnten Analyse gebrauchten, — nicht gebildet wurde.

0,747 dieses Präcipitats gab 0,11402 Bleioxyd. Also ist dasselbe zusammengesetzt aus:

Organischer Substanz	84,74
Bleioxyd	15,26
	<hr/>
	100,00.

Woraus hervorgeht, daß sich hier keine Gallerte, sondern Eiweißstoff, und zwar coagulirter, vorfindet, welcher beim Kochen der Seide coagulirte und zum Theil in der Gallerte hängen geblieben war.

Das Atomgewicht desselben ist = 15488, woraus wir erstens eine Bestätigung des, S. 276, erwähnten genau bestimmten Atomgewichts des Eiweißstoffes, und des polymerischen Verhältnisses des coagulirten Eiweißstoffes finden, und zugleich eine Erklärung über das Entstehen eines Präcipitats durch *Acetas Plumbi* in einer Art Gallerte, welche deshalb nicht als eine *eigene* Art kann betrachtet werden. Auf ähnliche Weise können auch noch andere Substanzen beim Auskochen von gallerthaltigen Körpern mit aufgelöst werden und eigene Präcipitate bilden. Zweitens zeigt das gefundene Atomgewicht, daß der Seiden-Eiweißstoff mit dem der Menschen und der Hühner identisch ist.

Durch *Acetas Plumbi* bereitete ich, in zwei wiederholten Experimenten, ein anderes Salz des Seiden-Albumins, durch Eintröpfeln von *Saccharum Saturni* in eine Abkochung von Seide, welche eine Stunde lang gekocht hatte.

I. 0,732 hiervon gab 0,087980 Bleioxyd

II. 0,512 - - 0,060717 -

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

	I.		II.	
Bleioxyd	0,08798	12,019	0,060717	11,859
Seiden-Albumin	0,64402	87,981	0,451283	88,141
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	0,73200	100,000	0,512000	100,000

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Seiden-Albumins

$$\text{I.} \\ 10207 \times \frac{3}{4} = 7655$$

$$\text{II.} \\ 10365 \times \frac{3}{4} = 7774$$

berechnet als  $\alpha$  Albumin.

Es schien mir unter diesen Umständen jedoch nöthig zu untersuchen, welche Veränderungen die Gallerte durch fortgesetztes Kochen erleide, wozu ich eine Gallerte, welche ihre Löslichkeit noch nicht ganz verloren hatte, der folgenden näheren Untersuchung unterwarf.

#### B. Seidengallerte.

Die Quantität Asche im Leimstoff, durch zweitägiges Kochen der Seide bereitet, getrocknet und auf die erwähnte Weise gereinigt, war die folgende:

0,138 gab 0,0027 Asche, also 1,957 Proc.

I. 0,6320 gab 1,0634 Kohlensäure u. 0,3393 Wasser.

II. 0,4840 - 0,6184 - - 0,2583 -

III. 0,2670 - Stickstoff *vor* dem Experiment 76,5 C.C.  
bei 770<sup>mm</sup>,5 und 15°,5

Stickstoff *nach* dem Experiment 111 C.C.  
bei 775<sup>mm</sup>,1 und 15°,5.

Woraus sich in Procenten die folgende Zusammensetzung ergibt:

	I. III.	II. III.
Stickstoff	16,321	16,321
Kohlenstoff	47,456	47,691
Wasserstoff	6,084	6,048
Sauerstoff	30,139	29,940.

Die lange gekochte Gallerte der Seide ist unter andern von der kürzere Zeit gekochten dadurch verschieden, daß sie, weil sie ganz frei von Eiweißstoff ist, durch Sub-Acetas Plumbi kann präcipitirt werden, welches ich zur Bestimmung des Atomgewichtes aus ihrer Sättigungscapacität benutzt habe.

Indem ich eine helle Auflösung dieser Gallerte mit Sub-Acetas Plumbi präcipitirte, bildete sich ein reichliches wei-

weißes, von Eiweiß freies Präcipitat, welches abgespült und auf 120° getrocknet wurde.

0,2259 davon gab, nach Verbrennung, 0,09802 Bleioxyd.

Die Zusammensetzung dieses Subgelatinas Plumbi ist also:

			Oxygen.	
Gallerte	0,12788	56,61	16,898	5,5
Bleioxyd	0,09802	43,39	3,111	1
	<u>0,22590</u>	<u>100,00.</u>		

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht der Gallerte, wenn wir das Gelatinas Plumbi als einen Gelatinas biplumbicus betrachten, = 3638, und die Sättigungscapacität = 2,748.

Woraus sich die folgende Zusammensetzung ergibt:

	Atome.		
Stickstoff	7	619,626	16,76
Kohlenstoff	23	1758,051	47,57
Wasserstoff	35	218,393	5,91
Sauerstoff	11	1100,000	29,76
		<u>3696,070</u>	<u>100,00</u>

und die Sättigungscapacität 2,706 oder  $\frac{1}{11}$  des Sauerstoffgehalts.

Man würde nun hieraus schliessen können, daß diese Seidengallerte eine eigene Gallerte-Art sey, welche von denen des Cornu Cervi, Fischleim und der Seide selbst verschieden sey; jedoch ist sie nur durch das lange Kochen entstanden. 48 stündiges Kochen hat also die Gallerte zersetzt, und daraus einen neuen Körper gebildet. Selbst die unter A bezeichnete Gallerte scheint durch 1 stündiges Kochen schon etwas verändert zu seyn.

## B e s c h l u s s.

Wenn wir jetzt auf die Resultate unserer Analyse zurückblicken, so glauben wir zu den folgenden Schlussfolgerungen berechtigt zu seyn:

1) Dafs man zwei Arten von Fibrin im Thierreich annehmen mufs, wovon die eine wahrscheinlich in den niederen Ordnungen gefunden wird, und wahrscheinlich einen Hauptbestandtheil der festen Körpertheile ausmacht. Wenn nämlich ein eigener Körper in einem Secretum dieser Thiere, wenn sie im Begriff sind eine Metamorphose zu erleiden, gefunden wird, so darf man denselben als einen Hauptbestandtheil des in der Metamorphose begriffenen Körpers betrachten. Das Seidenfibrin hat eine eigene Zusammensetzung und besondere Eigenschaften, wie aus dem ersten Theile unserer Abhandlung hervorgeht. Die Eigenschaften des Blutfibrins hat Berzelius bekannt gemacht. — Aus diesen Gründen nenne ich das Seidenfibrin der Kürze wegen *Fibroïn*.

2) Dafs der Eiweifsstoff eine allgemeine Verbreitung im organischen Reich hat, und selbst bei den unteren Ordnungen vorkommt. — Dieser Eiweifsstoff ist jedoch vom Fibrin in seiner Zusammensetzung verschieden. Beide haben auch keine einzige Eigenschaft mit einander gemein. Fibrin, bei 130° getrocknet und dann mit concentrirter Essigsäure behandelt, schwillt an, wird durchscheinend, und in dieser Säure oder in Wasser mit Hülfe der Wärme aufgelöst, Eiweifsstoff, auf die nämliche Weise behandelt, jedoch nicht. — Mit diesen Eigenschaften stehen gewifs noch andere, welche man würde auffinden können, wenn man sie im aufgelösten Zustande mit einander vergliche, in genauer Beziehung.

3) Dafs wahrscheinlich nur eine Art Gallerte im Thierreich angenommen werden darf, sowohl in den höheren als niederen Ordnungen. Bei den letzteren hat jedoch die Gallerte einige andere Eigenschaften, wozu die Bildung einer weniger festen, gallertartigen Masse beim



Abdampfen gehört. Diese Gallerte hält, wenn sie Seide-Eiweißstoff enthält, im äußeren Aussehen die Mitte zwischen Gummi-Schleim und Fischleim-Gallerte. Ihre Zusammensetzung ist jedoch durchaus nicht verschieden. — Ohne Zweifel wird man beim Auskochen der Raupen die Seide-Gallerte in den festen Theilen mehr allgemein antreffen.

Vielleicht entsteht jedoch bei unseren Lesern die Vermuthung, daß das Seidenfibrin von dem der höheren Thiere deshalb verschieden sey, weil die Seide länger mit Wasser gekocht sey, und Blutfibrin, zufolge der Untersuchungen, welche Berzelius und Gmelin anstellten, dadurch verändert wird. — Diesen Punkt wollen wir also näher betrachten.

Blutfibrin, welches lange in Wasser gekocht war, konnte in Essigsäure und Ammoniak nicht mehr aufgelöst werden. Auch beim Seidenfibrin fanden wir, wie unsere Analyse zeigt, diese Eigenschaft. Wenn wir also die nicht zersetzte, nicht präparirte Seide der Wirkung von concentrirter Essigsäure und Ammoniak aussetzen, und dadurch die Gallerte und den Eiweißstoff auflösen, und wenn dann das Fibrin in diesen zwei Flüssigkeiten nicht aufgelöst wird, so hat das Seidenfibrin in der That von dem Blutfibrin verschiedene Eigenschaften, weil es dieselben nicht durch das Kochen der Seide erhalten hat. Indem ich dieses Experiment anstellte, fand sich, *daß concentrirte Essigsäure und Ammoniakflüssigkeit, ohne einige vorhergehende Zubereitung, das Fibrin unauflöslich lasse, und sehr schönes silberweißes Fibrin gebe.*

Die zweckmäßigste und schnellste Methode, Seide zu analysiren, ist jetzt die folgende: man koche die Seide in concentrirter Essigsäure; der nicht aufgelöste Rückstand ist reines Fibrin, welches so lange mit Wasser abgespült wird, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Die sauren Flüssigkeiten werden zusammen abgedampft und

von der Essigsäure befreit. Diese wird mit Alkohol ausgezogen, wodurch man das Harz, das Fett und Wachs erhält, welche, nach der früher angegebenen Methode, von einander getrennt werden. Dasjenige, welches durch den Alkohol ausgezogen war, ist Gallerte und Eiweißstoff. Indem man diese gelinde mit Wasser abkocht, löst sich die Gallerte auf, während der Eiweißstoff unauflöslich zurückbleibt.

Die übrigen in der Seide enthaltenen Körper übergehen wir bis jetzt mit Stillschweigen; vorerst möge es genügen, die Hauptbestandtheile derselben untersucht zu haben.

Rotterdam, November 1836.

---

VIII. *Ueber die Substitutionstheorie des Herrn Dumas und über die Constitution des Aethers; von J. Liebig.*

---

Wenn man zwei Ansichten hat, nach welchen man eine gewisse Reihe von chemischen Verbindungen in einen bestimmten Zusammenhang bringen kann, so ist dies unter allen Umständen als ein Vortheil für die Wissenschaft zu betrachten. Die natürliche Folge davon ist, daß man Thatsachen aufsucht, um die eine oder die andere zu stützen, und dies kann nur zu wichtigen und interessanten Entdeckungen führen. Diese Thatsachen dürfen den gewöhnlichen Gesetzen nicht widersprechen; sie müssen etwas mehr als Analogien seyn, wenn sie Beweiskraft haben sollen. Für die beste Ansicht müssen wir unstreitig diejenige halten, welche eine Reihe von Veränderungen auf die ungezwungenste und natürlichste Weise erklärt, und gerade diesen Vorzug hat die Theorie, welche den Aether als das Oxyd eines zusammen-

gesetzten Radikals betrachtet. Sie hat nicht die entfernteste hypothetische Grundlage, sondern ist der bloße Ausdruck, wenn man will, die Uebersetzung in Worten von Vorgängen und Veränderungen, von denen sich nicht ein einzelner, sondern zahllose Beweise in der anorganischen Chemie finden. Für die Chemiker, die einiges Interesse an diesen Theorien nehmen, will ich hier die Thatsachen aufzählen, welche zu Gunsten der einen und der anderen derselben sprechen.

Gründe für die Ansicht, daß das ölbildende Gas die Basis der Aetherverbindungen ist.

1) Terpenthinöl, Citronenöl u. s. w. gehen mit Chlorwasserstoffsäure, Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoffsäure Verbindungen ein (*Traité de chimie, par Mr. Dumas, T. V p. 96*).

2) Naphthalin verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer der Weinschwefelsäure analogen Säure (*Ibid. p. 96*).

3) Die Aether haben eine den Ammoniaksalzen analoge Zusammensetzung. Vier Volume Ammoniakgas werden durch vier Volume ölbildenden Gases ersetzt (*Ibid. p. 89*).

4) Die Einfachheit der Formeln.

5) Das Chlor verbindet sich mit dem ölbildenden Gase; die Verbindung bildet den Anfang der Reihe (*Ibid. p. 89*).

Gründe gegen die obige Ansicht.

1) Das ölbildende Gas verbindet sich nicht mit der Chlorwasserstoffsäure, noch mit irgend einer anderen Säure.

2) Die Naphthalinschwefelsäure enthält kein Naphthalin (*Ibid. p. 647*).

3) Das Ammoniak enthält drei Atome Wasserstoff, das ölbildende Gas nur zwei; die Zusammensetzung bei-

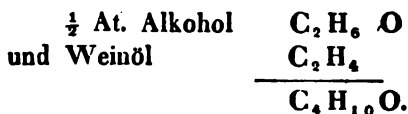
der ist also nicht analog, und es giebt keinen Grund die Verbindungen beider gleichzustellen (*Traité, Isomorphisme*).

4) Faraday's Bicarburet giebt noch einfachere Formeln.

5) Das Oel des ölbildenden Gases enthält kein ölbildendes Gas.

6) Diefs Oel liefert weder im Sonnenlicht noch bei Zersetzung durch Alkalien eine Aetherverbindung. Durch Zersetzung der Aetherverbindungen erhält man drei Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung. Welcher ist die wahre Basis des Aethers?

7) Wahrscheinlich ist das Weinöl diese Basis, denn bei der Destillation der weinschwefelsauren Salze mit Kalk (*Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 176*) zerlegt sich 1 Atom Aether in:



8) Die Substitutionstheorie liefert, wie ich weiterhin zeigen werde, einen directen Beweis gegen das Daseyn von Wasser in Aether.

Gründe für die Ansicht, nach welcher der Aether kein Hydrat ist.

1) Schwefelsäurehydrat entzieht ihm kein Wasser, sondern bildet mit ihm eine Verbindung, die Weinschwefelsäure, von der man alle übrigen ableiten kann.

2) Wasserfreie Schwefelsäure entzieht dem Aether kein Wasser, sondern zersetzt denselben und es bildet sich auf Kosten seines Sauerstoffs Wasser (*Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 187*).

3). Die voltasche Säule zersetzt den Aether nicht, wohl aber den wasserfreien Alkohol. Die Zersetzung

beschränkt sich auf das Hydratwasser, dessen Bestandtheile an den Polen erscheinen (Arthur Connell).

4) Wäre der Aether ein Hydrat, so würde sein Hydratwasser durch ein anderes Oxyd ersetzt werden können, was nicht der Fall ist. Bei der Bildung des Oxamethans kann das Ammoniak nicht zweierlei Rollen spielen (Dumas, *Traité*, p. 565).

Gründe zu Gunsten der Theorie, nach welcher der Aether ein Oxyd ist.

1) Der Aether bildet neutrale und saure Verbindungen.

2) Bei der Neutralisirung der Säuren folgt er den allgemeinen Gesetzen des Sättigungsvermögens der Säuren.

3) In den Doppelsalzen, den ätherschwefelsauren Salzen, verhält sich der Sauerstoff der beiden Basen (des Aethers und des Metalloxyds) zu dem der Säure wie 1 : 3.

4) Bei den ätherphosphorsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der drei Basen (Aether, Metalloxyd und Wasser) zum Sauerstoff der Säure wie 3 : 5 (Graham). Der ätherphosphorsaure Baryt verliert über 120° C. eine dieser Basen, 1 Atom Wasser, und es bleibt ein dem Pyrophosphat entsprechendes Salz, worin der Sauerstoff der beiden Basen zu dem der Säure wie 2 : 5.

5) Chlorwasserstoffsäure zersetzt den Aether, indem dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Säure Wasser bildet.

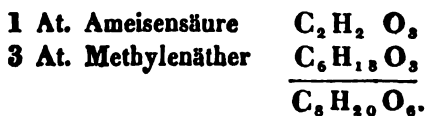
6) Aus diesem Grunde kann der Chlorwasserstoffäther nicht aus ölbildendem Gase und Chlorwasserstoffgas gebildet werden. Die Vertheidiger der neuen Theorie nehmen nicht an, daß das Chlorwasserstoffgas dem ölbildenden Gase Wasserstoff abtrete (*Traité*, p. 95).

7) Es giebt eine basische Verbindung des Aethers, das *Acetal*, drei Atome von der Basis enthaltend.

8) Der Aether, als Oxyd betrachtet, zerlegt sich nach den Gesetzen der Substitutionstheorie.

Zu diesen Gründen will ich noch eine kürzlich beobachtete Analogie hinzufügen:

Durch Destillation eines Gemengs von Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Holzgeist hat Hr. Gregory einen neuen ätherartigen Körper erhalten, der von Hrn. Kane aus Dublin mit Genauigkeit untersucht und zerlegt worden ist. Die Zusammensetzung desselben kann durch zwei Formeln ausgedrückt werden. Nach der einen ist er ein Oxyd des Aetherradikals, nämlich  $C_4H_{10}O_3$ , nach der anderen dagegen eine Verbindung von:



Die letztere halte ich für den Ausdruck seiner wahren Zusammensetzung. Hienach ist es das *Acetal* in der Reihe der Methylenverbindungen.

Durch Behandlung mit Aetzkali wird der Körper augenblicklich in ameisensaures Kali und Holzgeist zerlegt. Die schönen Untersuchungen des Hrn. Graham haben bis zur Evidenz gezeigt, daß in den basischen Verbindungen das Hydratwasser der Metalloxyde oder der Säuren durch sein Aequivalent von Metalloxyd oder einer entsprechenden Basis ersetzt wird. Ist in den Methylenverbindungen die Basis der Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$ , so würde dieser neue Körper, als Acetal, eine beispiellose Anomalie darbieten; er würde *drei Atome Hydratwasser* enthalten. Verwerfen wir diese Formel, so sind wir gezwungen  $C_4H_{10}O_3$  anzunehmen, welche mit der alten Theorie unvereinbar ist, zu der neuen aber vollkommen stimmt.

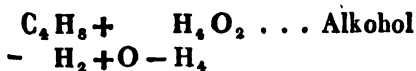
Ich will nun, mittelst der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas, zu beweisen versuchen, daß die Theorie, welche den Aether als ein Oxyd ansieht, mit allen Zersetzungen und Veränderungen dieses Körpers im Einklang steht; ich will zeigen, daß die Theorie, nach welcher der Aether das Hydrat vom ölbildenden Gase ist,

im handgreiflichen Widerspruch steht mit der Erfahrung und mit seinen eigenen Zersetzungsgesetzen. Die von Hrn. Dumas aufgestellten Regeln sind folgende:

1) *Wenn ein wasserhaltiger Körper der dehydrogenirenden Wirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. ausgesetzt wird, so nimmt er, für jedes verlorene Atom Wasserstoff, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.*

2) *Enthält der wasserstoffhaltige Körper auch Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne dass er ersetzt wird; und wenn man ihm von da ab eine neue Menge Wasserstoff entzieht, so wird dieser, wie vorhin, ersetzt.*

Wenden wir nun diese Regeln auf die Bildung der Essigsäure an. *Der Alkohol, ein wasserstoffhaltiger Körper, der Wasser enthält, wird der dehydrogenirenden Wirkung des Sauerstoffs ausgesetzt. Das Wasser desselben verliert seinen Wasserstoff, ohne dass er ersetzt wird; von nun an nimmt er für jedes verlierende Atom Wasserstoff ein halbes Atom Sauerstoff auf.* Nach Herrn Dumas ist der Alkohol  $C_4H_8 + H_4O_2$ . Ziehen wir demnach die 4 Atome Wasserstoff seines Wassers ab, und ersetzen 2 Atome Wasserstoff seines ölbildenden Gases durch 1 Atom Sauerstoff, so erhalten wir:

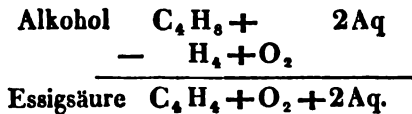


Man ist also zur Bildung der Essigsäure auf einem höchst sonderbaren Wege gelangt: *der Wasserstoff vom Wasser des Alkohols ist durch Sauerstoff fortgenommen, um mit diesem wieder Wasser zu bilden.* Welch schönes Ergebnis der zweiten Dumas'schen Regel! Er selbst hat indess bemerkt zu welcher Ungereimtheit sie führe. Denn bei dem Proceß der Essigbildung hütet er

sich, ihr Glauben beizumessen, vielmehr erklärt er diesen (S. 100 s. *Traité*) folgendermaßen:

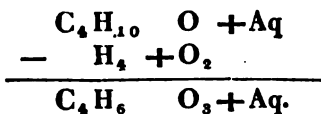
»Der Alkohol verwandelt sich durch die oxydierende Wirkung der Luft in Essigsäure. Angenommen er enthalte  $C_4H_8$ ,  $H_4O_2$ , so muß der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff wirken, und wenn er diesem  $H_4$  entzieht, dieselben durch  $O_2$  ersetzen. Daraus entsteht also  $C_4H_8O_4$ , d. h. wasserhaltige Essigsäure, welche durch die Formel  $C_4H_6O_3 + H_2O$  vorgestellt werden kann.«

Nehmen wir seine Meinung an, und ersetzen den fortgenommenen Wasserstoff durch sein Aequivalent Sauerstoff, so gelangen wir zu einer anderen Formel:



Hr. Dumas will uns nun zwar überreden, daß diese Formel durch  $C_4H_6O_3 + Aq$  vorgestellt werden kann; allein dies ist keine Folgerung aus seiner Theorie.

Nehmen wir nun als Ausgangspunkt  $C_4H_{10}O + Aq$  für die Zusammensetzung des Alkohols, so brauchen wir keine unwahrscheinliche Annahme zu machen, um daraus Essigsäure entspringen zu lassen. Nehmen wir dem Aether vier Atome Wasserstoff und ersetzen sie durch zwei Atome Sauerstoff, so haben wir:



Hier ist vollkommene Uebereinstimmung zwischen unserer Theorie und der ersten Regel von Hrn. Dumas's Substitutionstheorie.

Beschäftigen wir uns jetzt mit der Erklärung, welche Hr. Dumas von der Bildung des Chlorals gegeben hat. Es ist die Erzeugung dieses Körpers, welche ihm



zur Aufstellung seiner zweiten Regel veranlaßt hat. In seinem *Traité*, T. V p. 101, heißt es:

»Wenn der Alkohol zur Formel  $C_4H_8 + H_4O_2$  hat, so kann das Chlor ihm  $H_4$  entziehen, ohne sie zu ersetzen, so daß der Alkohol in Essigäther  $C_4H_8O_2$  verwandelt wird, was wirklich der Fall ist. Von hier ab wird jedes Atom entzogenen Wasserstoffs durch ein Atom Chlor ersetzt; und ohne uns mit den dazwischen liegenden Verbindungen zu beschäftigen, sagen wir, daß sich Chloral  $C_4H_2Cl_6O_2$  bildet, wodurch die Anwendung der Regel sich richtig erweist. Es ist die Analyse dieses Körpers, welche zu ihrer Aufstellung geführt hat.«

Herr Dumas nimmt an, das Chlor entziehe dem Oxyde  $H_4O_2$  seinen Wasserstoff leichter als dem Kohlenwasserstoff, *wiewohl das Chlor vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff wirken muß*. Ich will dies annehmen, obwohl ich weiß, daß man Chlor stundenlang in siedendes Wasser leiten kann, ohne daß sich die kleinste Blase Sauerstoff entwickelt. Es bildet sich also  $C_4H_8O_2$ , was, nach Hrn. Dumas, Essigäther ist. Allein die Formel für den Essigäther ist nicht  $C_4H_8O_2$ , sondern  $C_4H_6O_3 + C_4H_{10}O$  oder  $C_4H_8 + Aq$ . Man begreift durchaus nicht, wie Essigsäure, welche 3 Atome Sauerstoff enthält, sich in Chloral verwandeln kann, das nur 2 Atome davon enthält. Ich gebe Hrn. Dumas noch die Formel  $C_4H_8O_2$  für den Essigäther zu, aber statt einer nutzlosen Discussion begnüge ich mich, ihm die folgende Frage vorzulegen: Warum schreibt Hr. Dumas zur Bereitung des Chlorals absoluten Alkohol vor und nicht Essigäther, wiewohl der letztere augenscheinliche Vortheile vor dem ersten darböte? Der Essigäther ist leichter zu bereiten als der absolute Alkohol, und bei seiner Umwandlung in Chloral würde man viel Zeit und 0,4 des Chlors ersparen. Ich will den Grund den Chemikern nicht vorenthalten, er ist: *daß der Essigäther kein Chloral liefert*. Auch muß ich noch hinzufügen,

dafs bei Einwirkung von *trocknem Chlor* auf *absolutem Alkohol* sich keine Spur von Essigsäure bildet.

Das ist die Grundlage, auf welcher die zweite Regel der Substitutionstheorie errichtet ist. Ich will nun zeigen, dafs die erste nicht alle Fälle umfaßt, und dafs die Theorie über die Constitution des Aethers, welche denselben als ein Oxyd betrachtet, nicht blofs die Umwandlung des Alkohols in Chloral erklärt, sondern auch den Umstand, dafs 2 At. Wasserstoff in dem Chloral durch das Chlor nicht entzogen und ersetzt werden können. In dem Vorhergehenden habe ich nicht von dem Aldehyd gesprochen, noch von der Rolle, welche derselbe bei der Bildung der Essigsäure spielt. Dieser Körper war zur Zeit, als Hr. Dumas seine Regeln aufstellte, noch unbekannt, und die Entdeckung desselben ist keine Folge seiner Theorie gewesen. Um die Bildung dieses Körpers und den Uebergang desselben in Aldehyd- und Essigsäure zu erklären, sehe ich mich genöthigt einige Gesetze aufzustellen; allein ich erkläre im Voraus, dafs sie sehr alt und sehr überflüssig sind.

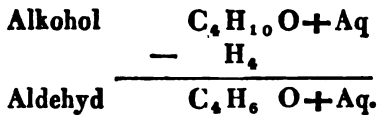
*I. Wenn ein zusammengesetzter Körper der Wirkung des Sauerstoffs, des Chlors u. s. w. unterworfen wird, so wird derjenige Bestandtheil dieses Körpers sich zuerst und vorzugsweise mit dem Chlor, dem Sauerstoff u. s. w. verbinden, welcher zu ihnen die grösste Verwandtschaft hat.*

*II. Wenn eine der hiedurch entstehenden neuen Verbindungen, als Ganzes, Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so wird, wenn Sauerstoff genug vorhanden ist, der Verbindung mit diesem nichts im Wege stehen.*

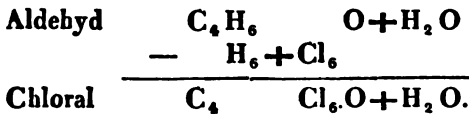
*III. Wenn bei partieller Zersetzung eines Körpers einer von dessen Bestandtheilen durch einen Bestandtheil des auf ihn einwirkenden Körpers vertreten wird, so geschieht diese Ersetzung nach Aequivalenten.*

Das Aldehyd erzeugt sich durch Einwirkung des

Chlors oder des Sauerstoffs auf Alkohol. Nach dem ersten dieser Gesetze sagen wir, daß das Chlor ausschließlich auf den Wasserstoff des Aethers wirkt, da es bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zersetzt, und sich bei derselben auch nicht mit Kohlenstoff verbindet. Zünden wir ein Gemenge von Chlor und ölbildendem Gase an, so sehen wir nur Chlorwasserstoffsäure sich bilden und den Kohlenstoff als Kienrufs sich ausscheiden. Wenn das Chlor dem Aether 4 Atome Wasserstoff entzogen hat, so bleibt Aldehyd:



Ist der Alkohol wasserfrei, so zersetzt ein Ueberschuß von Chlor das gebildete Aldehyd. Nach dem dritten der obigen Gesetze nimmt er für jedes verlorene Wasserstoffatom das Aequivalent an Chlor auf:

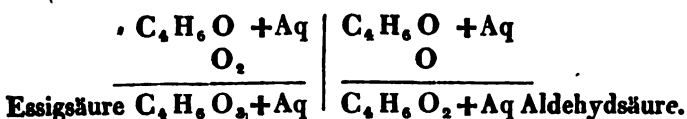


Das Wasser des Aldehyds tritt in die Zusammensetzung des Chlorals. Das ist der Grund, warum die Ersetzung des Wasserstoffs bei einem gewissen Punkt aufhört.

Nimmt man zu dieser Zersetzung wässrigen Alkohol, so erzeugen sich, außer intermediären Chlorverbindungen, Essigsäure und Essigäther. Das Aldehyd besitzt eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff; es absorbiert denselben rasch und geht dabei in Essigsäure über. Chlor und Aldehyd, in Berührung mit Wasser, zersetzen das letztere, was das Chlor für sich nicht vermag. Es wirken hier zwei Verwandtschaften auf die Bestandtheile des Wassers: die des Chlors zum Wasserstoff, und die des Aldehyds zum Sauerstoff. Es bildet sich Essigsäure

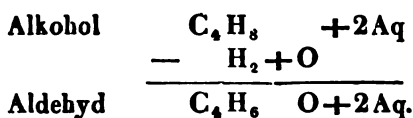
von der ein Theil im Entstehungszustand sich mit dem Aether des freien Alkohols verbindet.

Nach dem zweiten Gesetz absorbiert das Aldehyd 2 Atome Sauerstoff, um Essigsäurehydrat, und 1 Atom, um Aldehydsäure zu bilden.

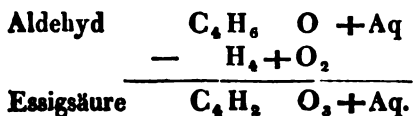


Die Bildung des Aldehyds durch Oxydation ist der durch Chlorung ganz analog, nur sind die Producte zahlreicher. Die Wirkung des Sauerstoffs beschränkt sich nicht blofs auf die Bildung des Aldehyds, der Essigsäure und des Essigäthers; sie geht weiter, denn sie erzeugt überdiess Ameisensäure, Ameisenäther und Kohlensäure.

Suchen wir nun die Bildung des Aldehyds nach Hrn. Dumas's erster Regel zu erklären, und vergessen die zweite. Lassen wir Sauerstoff auf Alkohol  $=C_4H_8+2Aq$  reagiren, und ersetzen  $H_2$  durch  $O$ , so haben wir:

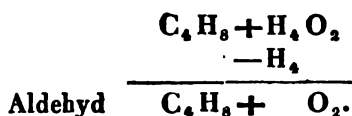


Diese Formel weicht von der unsrigen ab. Nach ihr würde das Aldehyd 2 At. Wasser enthalten; wir geben zu, dafs sich ein Atom Wasser von demselben abgeschieden habe, und wir finden sie dann mit unserer übereinstimmend. Das Aldehyd verwandelt sich in Essigsäure; diese Säure enthält 3 Atome Sauerstoff, und, nach der ersten Regel des Hrn. Dumas, werden 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Sauerstoff entzogen und ersetzt.



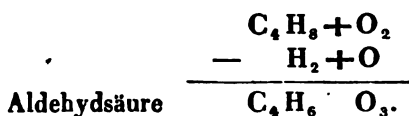
Diese Formel entspricht nicht der Zusammensetzung der Essigsäure. Daraus folgt, entweder daß die von uns angenommene unrichtig ist, oder daß das Gesetz des Hrn. Dumas modificirt werden muß.

Erklären wir nun die Bildung des Aldehyds durch Wirkung des Chlors; wir werden sehen, daß wir auf eine ganz andere Zusammensetzung gerathen. Das Chlor entzieht dem Wasser des Alkohols 4 Atome Wasserstoff, ohne sie zu ersetzen:



Nach dieser Formel würde das Aldehyd ein Oxyd des ölbildenden Gases  $\text{C}_4\text{H}_8$  seyn und kein Wasser enthalten. Bei Umwandlung in Chloral begreift man nicht, warum das Chlor nur  $\frac{2}{3}$  des Wasserstoffs ersetzt, warum  $\frac{1}{3}$  desselben darin bleibt.

Das Aldehyd, mit Silberoxyd erbitzt, geht in Aldehydsäure über. Nach der Substitutionstheorie werden 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt:



Diese Formel drückt nicht die Zusammensetzung der Aldehydsäure aus, sondern die der Essigsäure. Um die Bildung der ersteren zu erklären, muß man annehmen, daß zwei Atome Sauerstoff *ohne Ersatz* fortgenommen seyen. Mithin ist entweder die gegenwärtig angenommene Zusammensetzung dieser Säure unrichtig oder Hrn. Dumas's Gesetz nicht das wahre, und muß daher abgeändert werden.

*In dem Vorstehenden habe ich gezeigt, daß die Bildung der Essigsäure in offenbarem Widerspruch steht*

mit der Theorie, nach welcher der Aether das Hydra des ölbildenden Gases seyn soll.

Ueberdies habe ich gezeigt, dafs alle Substitutionsregeln des Hrn. Dumas auf unrichtige und den bestgestellten Thatsachen widersprechende Versuche gegründet sind. Ich habe gezeigt, dafs die neue Theorie, nach welcher der Aether ein Oxyd  $C_2H_{10}O$  ist, alle Veränderungen, welche derselbe erleidet, auf ein vollkommen genügende Weise erklärt.

Woher kommt es nun, dafs Hr. Dumas so lang in einem so wenig begreiflichen Irrthum befangen bleiben konnte? Ich will es den Chemikern nicht verbergen. Es kommt daher, dafs er das gänzliche Stillschweigen der Chemiker für eine directe Anerkennung seiner Grundgesetze hielt, dafs er die seiner Theorie widersprechende Thatsachen nicht für beachtenswerth hielt, dafs er es bequemer fand, die Richtigkeit derselben in Zweifel zieher als ihre Unrichtigkeit auf dem Wege der Erfahrung nach zuweisen oder eine Erklärung zu versuchen.

Ich erkenne vollkommen den Nutzen der Hypothesen und Theorien bei Untersuchungen in der organischen Chemie; wir werden alle Tage in unseren Laboratorien genöthigt Theorien aufzustellen; ohne sie können wir keinen Schritt thun; die Versuche vernichten oder verstärken sie; allein wir hüten uns wohl, in unseren Abhandlungen von Irrthümern zu sprechen, die uns zur Wahrheit geführt.

Wir leben in der Entwicklungszeit der organischen Chemie; sie hat bis jetzt nur ihre ersten Schritte gethan und wir sind noch weit davon entfernt, alle Thatsachen unter allgemeine Gesetze bringen, und ihre Gesammtheit mit einer folgerechten Theorie umfassen zu können. Wir müssen jederzeit bereit stehen, die angenommenen Hypothesen gegen bessere Theorien zu vertauschen.

**IX. Ueber die veränderten Reactionerscheinungen, welche einige organische, den Metallgiften beigemengte Stoffe hervorbringen; von J. Franz Simon.**

**E**s ist gewiß von großer Wichtigkeit, die Veränderungen in den Reactionerscheinungen zu kennen, die hervorgebracht werden, wenn organische Stoffe den Metallgiften beigemengt sind, besonders wenn Niederschläge oder Färbungen entstehen, welche auf ganz andere Metallgifte schließen lassen, als eigentlich zugegen sind, oder wenn auch nur Färbungen in Niederschlägen entstehen, welche ganz abweichend sind von denen, die durch die Reagentien in den reinen unvermischten Metallauflösungen hervorgebracht werden. Für die analytische Chemie, und besonders für die Toxicologie, können Untersuchungen, die hierüber Licht verbreiten, nur von Nutzen seyn, und ich erlaube mir daher eine Reihe von Versuchen, die ich über diesen Gegenstand anstellte, mitzuthellen.

1) *Mimosenschleim.*

*Arsenichte Säure* mit Mimosenschleim gemischt, trübt sich nicht; die üblichen Reagentien: Schwefelwasserstoffgas, Kalkwasser, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, salpetersaures Silber u. s. w. bringen dieselben Erscheinungen hervor, wie in der reinen Auflösung der arsenichten Säure.

*Quecksilbersublimat* giebt, mit Mimosenschleim gemischt, keine Trübung. *Schwefelwasserstoffgas* bringt eine gelbrothe (hellorange) Trübung und bald einen so gefärbten Niederschlag hervor; war die Menge Sublimat nur gering, so entsteht eine gelbe Färbung, und später ein eben solcher Niederschlag, der die größte Aehnlich-

keit mit dem Schwefelarsenik hat. Setzt man etwas kaustisches Ammoniak hinzu, so geht die gelbe oder rothe Farbe rasch in eine schwarze über. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag. *Kolkwasser* bringt, wenn die Menge des Sublimats nicht übermächtig groß war, keine Trübung hervor, und bildet sich, bei sehr behutsamen Zugiefsen des Kalkwassers eine geringe trübgelbe Zone, so löst sich dieselbe beim Schütteln wieder auf. *Kaustisches Kali* und *Jodkalium* reagiren wie auf die reine Sublimatlösung; kaustisches Ammoniak aber erzeugt keine Fällung, nur erst später bildet sich eine weißliche Trübung.

*Essigsaures Bleioxyd* mit Mimosenschleim gemischt, giebt eine Flüssigkeit, in welcher die Reagentien dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie in der reinen Bleizucker-Auflösung. Eben so verhält es sich mit der *salpetersauren Silberauflösung* in der *Chlorgoldauflösung*; nur muß bemerkt werden, daß in der mit Mimosenschleim versetzten Chlorgoldlösung kaustisches Ammoniak keinen Niederschlag erzeugt. *Schwefelsaures Kupferoxyd* vermischte sich mit dem Mimosenschleim zu einer klaren Auflösung; in derselben erzeugt *Schwefelwasserstoffgas* eine dunkelbraune klare Färbung, aus der sich selbst nach mehreren Tagen kein Niederschlag absetzt. *Schwefelwasserstoffammoniak* bewirkt sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag. *Kaliameisencyanür* erzeugt den rothbraunen Niederschlag, *kaustisches Kali* einen blauen, zugleich coagulirt das Ganze und löst sich nicht im Ueberschuß des Fällungsmittels auf. *Kalkwasser* erzeugt ebenfalls unter Coaguliren einen blauen Niederschlag, *kaustisches Ammoniak* eine blaue Färbung.

*Schwefelsaures Zinkoxyd*, *Zinnchlorür* und *salpetersaures Wismuth* in ihren Auflösungen mit Mimosenschleim gemengt, verhalten sich gegen die Reagentien wie die reinen Auflösungen.

*Brechweinsteinauflösung* und Mimosenschleim wird



von *Schwefelwasserstoffgas* orangeroth gefärbt, es währt aber sehr lange, selbst nachdem die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, bis sich ein Niederschlag bildet. *Salpetersäure* erzeugt eine weiße Trübung und *kaustisches Ammoniak* erst nach längerer Zeit eine schwache Opalisierung.

## 2) T h e e - A b s u d .

*Arsenichte Säure* mit Theeabsud gemengt, blieb klar. *Schwefelwasserstoffgas* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* verhielten sich wie gegen die reine Auflösung der arsenichten Säure. *Kalkwasser* brachte eine dunkelgelbe Färbung hervor, die in sehr kurzer Zeit rothbraun wurde und bei reflectirtem Lichte grau erschien. Reiner Theeabsud, mit Kalkwasser versetzt, wird rothbraun. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* erzeugte einen grünbraunen Niederschlag, reiner Theeabsud mit demselben Reagenz, erzeugte gelbbraune Färbung und eben solche Flocken. *Salpetersaures Silber* bewirkte einen graugrünen Niederschlag, der sehr bald ganz schwarz wurde; reiner Theeabsud wird durch salpetersaures Silber rothbraun gefärbt, und es scheiden sich eben solche Flocken ab.

*Quecksilbersublimat* erzeugt in dem Theeabsud eine schwache Trübung. *Schwefelwasserstoffgas* bringt in dieser Flüssigkeit einen vollkommen orangerothem Niederschlag hervor, der, wenn die Menge Sublimat nicht zu gering war, dem Schwefelantimon aus den Antimonoxyd-Auflösungen gleicht. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* bewirkt einen schwarzen Niederschlag; *Kalkwasser* einen schmutzig gelbbraunen; *Jodkalium* einen gelbrothen; *kaustisches Ammoniak* einen schmutzig grünen Niederschlag, und *kaustisches Kali* einen schmutzig rothbraunen.

*Essigsäures Bleioxyd* bringt in dem Theeabsude eine Trübung hervor, die leicht durch etwas Salpetersäure gelöst wird. In dieser Lösung bringen die übli-

chen Reagentien dieselben Erscheinungen, wie in der reinen Bleizuckerlösung, hervor.

*Salpetersaures Silber* bewirkt in dem Theeabsud eine Trübung; *Schwefelwasserstoffgas* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* bringen schwarze Niederschläge hervor. *Kaustisches Kali* erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag; *kaustisches Ammoniak* ebenfalls einen tiefschwarzbraunen Niederschlag. *Kohlensaures Ammoniak* einen braunen und *Jodkalium* einen grüngelben, bald in's Dunkelbraune übergehenden Niederschlag. *Chlorwasserstoffsäure* endlich ein weißlichgelbes Präcipitat.

*Brechweinsteinlösung* mit Theeabsud versetzt, verhält sich wie die reine Auflösung desselben; nur färbt *kaustisches Kali* die Flüssigkeit dunkel, ohne eine Fällung zu bewirken, und eben so verhält sich das *kaustische Ammoniak*.

*Schwefelsaures Kupferoxyd* trübt den Rückstand ein wenig. *Schwefelwasserstoffgas* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* erzeugen darin schwarzbraune Niederschläge; *Kaliumeisencyanür*, die bekannte rothbraune Fällung. Sehr wenig *kaustisches Kali* bewirkt einen geringen grünbraunen Niederschlag, der sich in einer größeren Menge des Fällungsmittels vollkommen mit pistatiengrüner Farbe auflöst. *Kaustisches Ammoniak* erzeugt eine grüne Färbung, die in's Dunkelviolette übergeht und zuletzt dunkelbraun wird; *Kalkwasser* eine pistatiengrüne Färbung.

*Schwefelsaures Zinkoxyd*, *Zinnchlorür* in *salpetersaures Wisfmuth* mit Theeabsud vermenget, zeigen dieselben Erscheinungen, wenn sie von den Reagentien in den reinen Metallsalzlösungen hervorgebracht werden.

### 3) E i w e i ß 1).

*Arsenichte Säure*, aufgelöst und mit Eiweiß vermischt, wird nicht getrübt. Die üblichen Reagentien, wie

1) Einige der veränderten Reactionsercheinungen, die das Ei

Schwefelwasserstoffgas, Schwefelwasserstoff - Ammoniak, Kalkwasser, salpetersaures Silber und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak erzeugen in dieser Flüssigkeit Niederschläge, wie in der reinen arsenichten Säure. Zu bemerken ist aber, daß das Schwefelarsenik aus dieser, mit Eiweiß versetzten Auflösung gefällt, stets noch Eiweiß gebunden hält, und sich daher nicht gut zur Reduction eignet. Wenn man es aber, wie Hr. Prof. Mitscherlich anrath, in einer Glasröhre verkohlt, um das Eiweiß zu zerstören, und darauf mit Salpetersäure auszieht, den salpetersauren Auszug wiederum mit Schwefelwasserstoffgas fällt, so erhält man ein Schwefelarsenik, welches zwar noch nicht rein von organischer Beimengung, doch rein genug ist, um es bequem mit kaustischem Kalk reduciren zu können.

*Quecksilbersublimatlösung* mit Eiweiß versetzt, giebt, wie bekannt, einen starken weissen Niederschlag, der, in Wasser unlöslich, sich in kaustischem Kali löst; Kalkwasser bringt in der Auflösung keine Fällung hervor, eben so auch nicht Jodkalium. Schwefelwasserstoffgas erzeugt eine braune Färbung, aber keinen Niederschlag.

*Schwefelsaures Kupferoxyd* bringt in einer verdünnten Eiweißlösung einen grünlich weissen, in Wasser nicht löslichen Niederschlag hervor, derselbe löste sich aber in kaustischem Kali mit sehr dunkelblauer Farbe, eben so in kaustischem und in kohlensaurem Ammoniak. In der Auflösung des grünlich weissen Niederschlages in kaustischem Kali brachte Schwefelwasserstoffgas eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag hervor; Kaliumeisencyanür bewirkte keinen Niederschlag, der aber mit seiner eigenthümlich rothen Farbe erschien, als einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt wurden.

*Essigsäures Blei* wird von Eiweiß gefällt, die Fällung löst sich aber in einer größeren Menge von Blei-

weiß bewirkt, sind wohl schon bekannt, vielleicht noch nicht alle.

zuckerlösung wieder auf. In dieser Auflösung brachten die üblichen Reagentien dieselben Erscheinungen hervor, wie in der reinen Bleizuckerlösung.

*Salpetersaure Silberlösung* giebt mit Eiweiß einen reichlichen Niederschlag, der sich leicht in kaustischem Ammoniak auflöst. In dieser Auflösung, wenn kein Ammoniak in Ueberschufs vorhanden, erzeugt Schwefelwasserstoffgas einen schwarzen und Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag.

*Brechweinsteinauflösung* mit Eiweiß gemischt, bleibt ungetrübt. *Schwefelwasserstoffgas* erzeugt darin eine gelbe Trübung, der, welche durch dasselbe Reagens in einer Arsenikauflösung hervorgebracht wird, ganz gleich; erst später setzt sich ein Niederschlag ab. Werden einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, so wird sogleich ein gelber Niederschlag gefällt, der sich vom Schwefelarsenik durch's Ansehen nicht unterscheiden läßt. Kaustisches Ammoniak erzeugt nach einiger Zeit eine geringe Trübung. Das gelbe Schwefelantimon, auf einem Filtrum fleissig und anhaltend ausgewaschen, wurde beim Trocknen ein wenig dunkler, enthielt aber noch, wie das auf ähnliche Art gefällte Schwefelarsenik, eine große Menge Eiweiß gebunden.

*Zinnchlorür*, erst mit etwas Salzsäure und dann mit Eiweiß versetzt, blieb klar. Die üblichen Reagentien gaben, mit wenigen Modificationen, dieselben Erscheinungen, wie in der reinen Zinnchlorürauflösung.

*Salpetersaures Wisfmuth* gab mit Eiweiß eine sehr starke weisse Trübung, die sich weder in überschüssiger Salpetersäure, noch in kaustischem Kali löste. *Schwefelwasserstoffgas* reagirte auf diese trübe Flüssigkeit eben so wie auf die reine salpetersaure Wisfmuthlösung, *Jodkalium* brachte aber, statt des braunen eine lebhafte orange Fällung hervor.

## 4) Reine Fleischbrühe.

*Arsenichte Säure* schien eine schwache Trübung in der Fleischbrühe hervorzubringen; die Reagentien geben dieselben Niederschläge wie in der reinen arsenichten Säure.

*Quecksilbersublimat* zur Fleischbrühe gesetzt, brachte eine Trübung hervor, die sich leicht in etwas Chlorwasserstoffsäure auflöste. In dieser Auflösung brachte *Schwefelwasserstoffgas* eine gelbe Färbung, und eben solchen Niederschlag hervor, der wieder von dem Schwefelarsenik kaum zu unterscheiden war <sup>1</sup>). *Jodkalium* erzeugt einen gelben Niederschlag, der später etwas dunkler wird. Kaustisches Kali eine weiße, kaustisches Ammoniak keine Fällung und Kalkwasser einen weißen Niederschlag <sup>2</sup>).

*Essigsäure Bleioxydauflösung* brachte in der Fleischbrühe eine Trübung hervor, die durch kaustisches Kali in Salpetersäure verschwand. In der durch Salpetersäure bewirkten Lösung erzeugten Schwefelsäure, Schwefelwasserstoffgas und Jodkalium die bekannten Reactionen.

*Schwefelsaures Kupfer* brachte in der Fleischbrühe kaum eine Trübung hervor. Kaustisches Kali und Ammoniak bewirkten in dieser Flüssigkeit zuerst eine grüne Trübung, lösten sie aber, in größerer Menge hinzugehan, wieder auf; Schwefelwasserstoffgas und Kaliumeiseneyanür bewirkten die bekannten Reactionen.

1) Eine Auflösung von thierischem Leim wirkt eben so; wird in eine ziemlich concentrirte Auflösung eine nicht ganz geringe Menge Sublimatlösung geträpelt, so entsteht ein weißer Niederschlag, der aber wieder in einem Ueberschuß von Leimauflösung verschwindet; auch in dieser concentrirten Flüssigkeit bringt Schwefelwasserstoffgas den gelben Niederschlag hervor.

2) Auch diese Niederschläge gleichen denen, welche die Reagentien in einer mit thierischem Leim versetzten Sublimatlösung hervorbrachten; nur ging der durch kaustisches Kali bewirkte Niederschlag mehr in's Graue über.

*Salpetersaure Silberauflösung* wurde durch Fleischbrühe stark getrübt; es senkte sich ein bedeutender weißer Niederschlag, der sich nicht in Salpetersäure, wohl aber in kaustischem Ammoniak löste. In der, mit so wenig als möglich kaustischem Ammoniak bewirkten Lösung brachten Schwefelwasserstoffgas, Jodkalium und Salzsäure die bekannte Reaction hervor.

*Brechweinstein, Zinnchlorür und salpetersaures Wis-  
muth* gaben, besonders die beiden letzteren, mit Fleischbrühe Niederschläge, die sich, beim Wis-  
muth in Salpetersäure, beim Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure leicht lösten. In diesen Lösungen zeigten die üblichen Reagentien keine auffallenden Erscheinungen.

Es geht hieraus hervor, daß die arsenichte Säure, das schwefelsaure Zink, das Zinnchlorür und das salpetersaure Wis-  
muth, wenn sie mit organischen Stoffen gemengt sind, am wenigsten auffallende Erscheinungen bei der Anwendung der Reagentien zeigen. Die etwas fremdartigen Färbungen, welche bei der in Theeabsud gelösten arsenichten Säure durch einige Reagentien hervorgebracht werden, sind nicht so überraschend, wenn man sieht, daß der Theeabsud für sich schon sehr different gegen diese Reagentien auftritt.

Am auffallendsten sind die Reactionen von Schwefelwasserstoffgas auf Quecksilbersublimat, und auf Brechweinstein, wenn der Auflösung des letzteren Eiweiß beigemischt ist. Da wenig Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder selbst reines Ammoniak hinreichen dem gelben Niederschlag von Schwefelquecksilber seine eigentliche schwarze Farbe mitzutheilen, so hat man darin ein Mittel, um sich bald von der Natur dieses Niederschlages zu überzeugen. Eben so verändert auch Schwefelwasserstoff-Ammoniak den gelben Niederschlag von Schwefelantimon sehr bald in einen orangefarbenen.

Nicht minder abweichend sind die Wirkungen der Reagentien auf das schwefelsaure Kupferoxyd; das ein-

zige Reagens, welches für dieses Metallsalz immer seinen Werth behält, ist das Kaliumeisencyanür, nur muß man es nicht in einer stark alkalischen Flüssigkeit anwenden.

X. *Chemische Untersuchung eines Silberkupferglanzes von Rudelstadt in Schlesien; von Th. Sander aus Augsburg.*

Der Silberkupferglanz, welcher bisher nur derb am Schlangenberge im Altai vorgekommen war, wurde vor einiger Zeit vom Prof. Gustav Rose bei Rudelstadt in Schlesien, und zwar krystallisirt gefunden <sup>1)</sup>. Von dem sibirischen derben Silberkupferglanz besitzen wir eine Analyse, nach welcher er die Zusammensetzung  $\text{Cu} + \text{Ag}$  hat; von dem krystallisirten besitzen wir noch keine genaue. Da es indessen, weil er die Krystallform des Kupferglanzes (des Einfach-Schwefelkupfers  $\text{Cu}$ ) hat, und wegen des Atomgewichtes des Silbers, von Wichtigkeit ist, seine Zusammensetzung genau zu kennen, so habe ich die Analyse davon unternommen.

Prof. G. Rose hatte die Güte mich mit dem nöthigen Material zu versehen; die Analyse wurde im Laboratorium des Prof. H. Rose ausgeführt, und zwar auf folgende Art.

Eine gewogene Quantität des fein zerriebenen Minerals wurde in einem Kölbchen mit Salpetersäure übergossen und gekocht; nach vollständiger Zersetzung wurde der ausgeschiedene Schwefel auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und vom entstandenen schwefelsauren Silberoxyd durch heißes Wasser vollständig befreit; aus der Auflösung wurde das Silber durch Salzsäure, dann

1) Diese Annalen, Bd. XXVIII S. 427.

die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt.

Das Kupferoxyd wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und, nach der Oxydation des Schwefelkupfers, durch Königswasser mittelst Kalilösung als Kupferoxyd bestimmt.

Aus der rückständigen Flüssigkeit wurde endlich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak etwas Schwefel Eisen gefällt, das in Eisenoxyd verwandelt wurde.

Der erhaltene Schwefel liefs beim Verbrennen einen geringen Rückstand, bestehend aus etwas Bergart und Chlorsilber; letzteres wurde durch's Glühen mit kohlen-saurem Natron reducirt, in Salpetersäure aufgelöst und als Chlorsilber bestimmt; es war durch eine höchst geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure in der Salpetersäure entstanden.

Die Bergart wurde von der angewandten Menge des Minerals abgerechnet. Die Analyse gab:

Schwefel	15,92
Silber	52,71
Kupfer	30,95
Eisen	0,24
	<hr/>
	99,82.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel  $\text{Cu} + \text{Ag}$ , so erhält man:

Schwefel	15,8
Silber	53,11
Kupfer	31,09
	<hr/>
	100,00.

was mit der Analyse hinreichend übereinstimmt.



XI. *Cyankalium, ein zufälliges Product bei der  
Bereitung des Gufseisens in Hohöfen; von  
Thomas Clark.*

(Aus einem vom Verfasser übersandten Aufsatz.)

**A**uf dem Eisenwerke zu Clyde hat man während der letzten drei Jahre an den mit heißer Luft gespeisten Hohöfen aus Rissen und anderen zufälligen Ausgängen um die Krampen (*Tweers*), ein Salz in flüssiger Gestalt, ausschwitzen gesehen, welches in diesem Zustand klar und farblos, erstarrt aber undurchsichtig, weiß und gewöhnlich nicht krystallinisch ist. Es kommt bald in gröfserer, bald in geringerer Menge vor; aus welchen Gründen, ist noch nicht ermittelt. Die Arbeiter behaupten, es finde sich am reichlichsten nach einer sogenannten Reinigung (*a scour*) des Ofens, d. h. nachdem entweder durch einen Ueberschuß der flüssigen Ingredienzen des Schmelzprocesses oder durch eine Vermehrung des Brennmaterials die zufällig an der Innenwand des Ofens haftenden Substanzen abgelöst worden sind. Das erwähnte Salz mag indess unter solchen Umständen ausschwitzen, nicht weil es in gröfserer Menge erzeugt wird, sondern weil es einen leichteren Ausgang an den Krampen (*Tweers*) findet, wo allein es bisher beobachtet worden ist. In den Clyde-Eisenwerken hatte sich das Salz einmal so angehäuft, daß ein Schiebkarren damit beladen werden konnte. Ein ähnliches Product, doch nicht in solcher Menge, fand Hr. Cl. auch in anderen schottischen Eisenhütten, wo man heiße Luft und Steinkohle zur Feuerung anwendet; wegen der Seltenheit, mit welcher jetzt noch Coaks in Schottland angewandt werden, konnte er nicht ermitteln, ob jenes Product sich auch beim Gebrauche dieses Brennmaterials bilde.

Der Hauptbestandtheil dieses Salzes ist, merkwürdig genug, Cyankalium, das Uebrige kohlen-saures Kali, gemengt mit etwas kohlen-saurem Natron. Das Cyankalium betrug in einer vor einem Jahre untersuchten Portion mehr als zwei Drittel, in einer später untersuchten aber nur etwa 53 Procent.

Dafs das Product aus den erwähnten drei Salzen bestehe, und nur aus ihnen, zeigte die Auflösung in Wasser. Sie war alkalisch, liefs, bei Sättigung mit Salpetersäure, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure entweichen, und wurde dann nicht gefällt durch Baryt- oder Silber-salze, durch Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium, Kalium-eisencyanür, kleesaures Ammoniak oder kohlen-saures Kali.

Die Gegenwart des Cyans wurde zunächst aus dem Geruch der entweichenden Cyanwasserstoffsäure geschlossen. Dafs es als Cyankalium, und nicht als Kalium-eisencyanür vorhanden war, ergab sich daraus, dafs eine *erst* mit Salzsäure übersättigte und *darauf* mit einer Lösung von Eisenvitriol versetzte Lösung keinen blauen Niederschlag gab, dafs dagegen ein solcher entstand, wenn sie *erst* mit Eisenvitriol und *dann* mit einem Ueberschufs von Salzsäure behandelt wurde.

Dafs, aufser dem Kali, Natron zugegen sey, zeigte sich, als die salpetersaure Lösung zur Krystallisation abgedampft wurde. Neben den Salpeterkrystallen bildeten sich dann auch einige Krystalle von salpetersaurem Natron. Deutlicher ergab sich dasselbe noch, als ein Platindraht erstlich in die Lösung des Products getaucht, und dann entweder an die Spitze der inneren blauen Löthrohrflamme oder an den Umfang der blauen Alkoholfamme gebracht ward. Bei einem wohl gereinigten Platindraht zeigt sich nichts; bei einem mit Kalisalz-Lösung befeuchteten aber jenseits desselben eine violette Farbe, und bei einem mit Natronsalz-Lösung benetzten ein starkes grün-gelbes Licht. Dasselbe ist auch mit einer Lösung von Kali- und Natronsalzen der Fall, selbst wenn letztere

nur 1 Procent von ersteren ausmachen. Diese Reaction zeigte nun auch das untersuchte Product.

Eine annähernd quantitative Analyse des Products führte Hr. Cl. auf folgende Weise aus. Gleiche Mengen von reinem Chlorkalium und dem mit Salzsäure gesättigten Producte fällte er mit salpetersaurem Silber. Aus dem Verhältniß des in beiden Fällen erhaltenen Chlorsilbers ergab sich das Verhältniß von Kali und Natron. Jenes war 1004 : 1000, dieses also 985 : 15. Das Cyankalium wurde durch die Menge des Quecksilberoxyds bestimmt, welches die Lösung des Products aufzulösen vermochte. 12 reines Cyankalium würden 20 Quecksilberoxyd gelöst haben, 12 des Products lösten im Mittel 10,51. Darnach enthält dasselbe 53,4 Procent Cyankalium. Die Menge der Kohlensäure wurde aus dem kohlensauren Kalk bestimmt, den eine Lösung des Productes in der Lösung des Chlorcalciums hervorbrachte. 50 des Products gaben im Mittel 16,7 kohlensauren Kalk, entsprechend 45,8 kohlensaures Kali. Gegenversuche hatten zuvor gelehrt, daß die Anwesenheit des Cyankaliums die Fällung des kohlensauren Kalks nicht verringere. Aetzendes Kali war nicht im Product enthalten, denn dieses fällte salpetersaures Silberoxyd rein weiß, und nicht braun oder bräunlich.

Demnach besteht das Product, abgerechnet 0,8 Proc. Verlust, aus:

Cyankalium	53,4
Kohlensaures Kali	45,8
	<hr/>
	99,2.

Die Alkalität des Products ist Veranlassung gewesen, daß die Frauen der Arbeiter auf der Eisenhütte zu Clyde dasselbe zum Waschen benutzten; Hr. Cl. bemerkt indefs, daß es zur Bereitung von Cyaneisenkalium, eine bessere Anwendung finden würde, zumal die giftigen Eigenschaften des Productes dasselbe für häusliche Zwecke immer gefährlich machen.

## XII. *Notizen.*

1) *Actinometer.* — Die meteorologischen Beobachtungen, welche auf den neueren Reisen der Engländer in die Polarregionen angestellt wurden, erregten unter den Physikern einen lebhaften Streit über die Frage, ob die auf eine geschwärzte Thermometerkugel fallenden Strahlen unter dem Aequator oder gegen die Pole hin eine größere Wirkung hervorbrächten. Einige behaupteten, die Erwärmung wachse mit der geogr. Breite des Orts, Andere hielten die Ansicht für gewagt. Beobachtungen von Hrn. Herschel, die Hr. Arago im October vorigen Jahres der Pariser Academie mittheilte, erstatten den Aequatorialregionen das Privilegium wieder, welches man ihnen hat nehmen wollen. Mittelst des Actinometers (siehe *Annal.* Bd. XXXII S. 661) hat Hr. Herschel gefunden, dafs die directe thermometrische Wirkung der Sonnenstrahlen am Cap  $48^{\circ},75$  C. beträgt, in Europa dagegen höchstens  $29^{\circ},5$ . (*Compt. rend.* 1836, II, p. 506.)

2) *Sternschnuppen.* — Hr. v. Hammer hat der Pariser Academie folgende auf Sternschnuppen bezügliche Angaben älterer Schriftsteller mitgetheilt. Die erste bezieht sich auf den October i. J. 902 unserer Zeitrechnung, und ist entnommen aus der *Histoire de la Domination des Arabes par Condé.*

»In der Nacht, da König Ibrahim ben Ahmed starb, sah man eine Unzahl von Sternschnuppen, rechts und links, gleich einem Regen sich ausbreiten. Das Jahr wurde das *Jahr der Sterne* genannt.«

In der Geschichte des Kaire von Soyouti heifst es: »In diesem Jahr (1029 unserer Zeitrechnung) im Monat *Redjeb* (August) fielen viele Sterne mit großem Geräusch und lebhaftem Licht herab.«

Derselbe Geschichtsschreiber sagt anderswo: »Im Jahr 599, in der Nacht des letzten Sonnabend im Moharrem (1202 unserer Zeitrechnung, October 19) warfen die Sterne Wellen (*vagues*) am Himmel, gen Ost und gen West; sie flogen wie auseinandergejagte Heuschrecken von der Rechten zur Linken; dies dauerte bis zur Morgenröthe. Das Volk war in Angst; das Phänomen ereignet sich nur in bestimmten Jahren.«

Die chronologischen Tafeln des Hadji Calfa, fügt Hr. v. Hammer hinzu, besagen nichts bei 902 und 1029. Allein sie geben an: *Eine Fluctuation der Sterne* in der Nacht vor dem letzten Tage des Monats *Moharrem* (1202? P.). (*Compt. rend.* 1837, I, p. 293. — Vergl. *Annal.* Bd. XXXVIII S. 557.)

3) *Kälte in Westindien.* — Am 7. Januar 1836 am Bord der Brigg *le Hussard*, auf offenem Meer, neben Cuba, unter 23° N., bei einem Windstofs aus Norden, fiel das Thermometer auf — 12° C. Diese Kälte, setzt Hr. Moreau de Jonnés hinzu, ist ungewöhnlich, und grösser als die, welche ich auf den höchsten Bergen der Antillen beobachtet habe. (*Compt. rend.* 1837, I, 294.)

4) *Bergmehl in China.* — Auf Veranlassung der neuerlich durch Retzius und Ehrenberg gemachten mikroskopischen Untersuchung des im J. 1832 in Lappland während einer Hungersnoth zu Brot verbackenen Bergmehls (S. 148) theilt Hr. Biot in den *Compt. rend.* f. 1837, pt. I p. 303, folgende Nachricht mit. Sie findet sich in der Japanischen Encyclopädie, Buch LXI, unter dem Wort: *chi-mien* (Bergmehl), und lautet so:

»Der Pen-tSao-kang-mou (eine im J. 1575 unserer Zeitrechnung verfasste Sammlung älterer chinesischer Werke naturhistorischen Inhalts) sagt: das Bergmehl ist kein gewöhnliches Erzeugniß, es ist eine wunderbare Substanz. Einige sagen, sie wachse zur Zeit der Hungersnoth. Unter dem Kaiser Hien-Tsong, von der Dynastie der Tang, im dritten Jahre der Periode Tien-

*pao* (744 unserer Zeitrechnung), sprang eine wunderbare Quelle aus der Erde, Steine zersetzten sich und wurden in Mehl verwandelt.« — Ferner: »Unter dem Kaiser Hian-Tsong, von derselben Dynastie, im vierten Jahr der Periode *Yuen-ho* (809 unserer Zeitrechnung) zersetzten sich die Steine und wurden zu Mehl. Unter dem Kaiser Tsching-Tsong, von der Dynastie Soung, im fünften Jahre der Periode *Tsiang-fou* (im Jahr 1012 unserer Zeitrechnung) wuchs Bergfett, ähnlich dem Mehl. Unter *Jin-Tsong*, im siebenten Jahr der Periode *Kia-yeou* (1062) wuchs Steinmehl. Unter Tchi-Tsong, drittes Jahr Periode *Yuen-fong* (1080) zersetzten sich die Steine und wurden Mehl. Alle diese Arten Bergmehl wurden gesammelt und von den Armen gegessen.«

Diesem fügt Hr. Biot einen Brief des in der Provinz *Kiang-Si* wohnhaften Missionars Mathieu-Ly vom J. 1834 hinzu, worin es unter andern heisst: Vor drei Jahren lebten unzählige viele Personen von der Rinde eines gewissen Baums; andere aßen eine leichte und weiße Erde, die man in den Bergen findet. — Hr. Biot bemerkt dabei: Um sich die oftmalige Hungersnoth in China zu erklären, müsse man wissen, daß es daselbst Provinzen giebt, größer als halb Frankreich, die aus niedrigen eingedeichten Ebenen bestehen, und deshalb, wenn die Flüsse, von denen sie durchschnitten sind, die Deiche durchbrechen oder übersteigen, den verheerendsten Ueberschwemmungen ausgesetzt sind, so daß dann die ganze Ernte vernichtet wird, und, trotz der Fruchtbarkeit des Bodens, die zahlreiche Bevölkerung dem Hungertode Preis gegeben ist. Von der Beschaffenheit sind namentlich die Provinzen *Kiang-Si* und *Hou-Kouang*.

---

I. *Ueber einige Wirkungen der Reibungselektricität, im Verhältnisse zu ihrer Anhäufung; von Peter Riefs.*

---

Die elektrische Batterie ist von jeher häufig benutzt worden, aber gewöhnlich nur, um die besonderen Wirkungen der Elektricität zu zeigen, die sich nicht am einfachen Leiter darstellen lassen. Coulomb's bewundernswürdige Versuche führten die allgemeinen Wirkungen der Elektricität des einfachen Leiters auf Maafs und Gesetz zurück, und schienen, wenn man den Mechanismus der Flasche als bekannt voraussetzte, die Untersuchung dieser allgemeinen Wirkungen an der Batterie entbehrlich zu machen. Die hierdurch in dem experimentellen Theile der Elektricitätslehre entstandene Lücke hat indess die nachtheiligsten Folgen gehabt. Schon früh trat die Nothwendigkeit ein, von den Wirkungen der Batterie zu den allgemeinen Wirkungen der Elektricität zurückzugehen und ihre Abhängigkeit von einander zu bestimmen. Noch dringender wurde diese Nothwendigkeit in der neueren Zeit, als man die Identität des Galvanismus und der Elektricität mit vielleicht allzugroßem Eifer nachsuchte, und in jenen besonderen elektrischen Wirkungen (den thermischen und magnetischen) den Uebergang von der volta'schen Säule zu der elektrischen Batterie fand. *Tension, Repulsivkraft, Intensität* sind Bezeichnungen für die, nur am einfachen Leiter untersuchten allgemeinen Wirkungen der Elektricität, aus welchen die besonderen abgeleitet werden sollten. Bei Uebertragung aber dieser Worte auf die Batterie verfuhr man, aus Mangel an Versuchen, auf eine willkührliche, oft so

inconsequente Weise, daß dieselben bald jede bestimmte Bedeutung verlieren mußten. Dieser, schon von Andern hervorgehobene, Uebelstand veranlaßte mich, meiner Untersuchung der kürzlich aufgestellten Gesetze über die thermischen und magnetischen Wirkungen der elektrischen Entladung, eine größere Ausdehnung zu geben, als ich anfangs bezweckte. Ich wünschte, die gewonnenen Resultate, mit Umgehung jeder theoretischen Fiction, rein empirisch durch mathematische Zeichen auszudrücken, und mußte der Anforderung genügen, diesen Zeichen selbst durch Anwendung auf die allgemeinen Wirkungen der Elektrizität eine durchgreifendere Bedeutung zu geben. Meine Aufgabe stellte sich daher so: Nimmt man an, daß sich eine bestimmte Elektrizitätsmenge  $q$  abmessen lasse, und verbreitet man diese auf eine isolirte leitende Fläche von der Größe  $s$ , so kann man gewisse Versuche anstellen, gewisse Wirkungen hervorbringen, die theils mit  $\frac{q}{s}$ , theils mit  $\left(\frac{q}{s}\right)^2$ , theils, wie ich gefunden zu haben glaube, mit  $\frac{q^2}{s}$  veränderlich sind. Es sollen die Wirkungen der elektrischen Batterie nach diesen Functionen, von denen die beiden ersten bereits bei den Versuchen am einfachen Leiter vorkommen, bestimmt und gesondert werden.

Ich habe die experimentelle Lösung dieser Aufgabe in Bezug auf die Haupterscheinungen, welche die Batterie bietet, in den folgenden Blättern darzulegen versucht; die Weitläufigkeit, mit der es geschehen, mag durch meinen Wunsch entschuldigt werden, zugleich den Lehrern der Physik messende elektrische Versuche an die Hand zu geben, die, wenn der Apparat einmal zusammengestellt ist, ohne besondere Sorgfalt, ohne Rücksicht auf den Zustand der Atmosphäre, sicher und in bei weitem kürzerer Zeit angestellt werden können, als ihre Beschreibung verlangt.



**Maafs der Quantität der angehäuften Elektricität.**

Die gebräuchliche Methode, die Quantität der einer Batterie zugeführten Elektricität aus der Anzahl der angewandten Umdrehungen der Scheibe zu schliessen, kann nur als eine ungefähre Schätzung betrachtet werden. Selbst die Unveränderlichkeit aller übrigen zur Elektricitätserregung nöthigen Bedingungen vorausgesetzt, muß die Größe der Ableitung des ersten Conductors mit steigender Ladung der Batterie abnehmen, und daher die Elektricitätsmenge fortwährend geringer werden, die derselbe von der Scheibe aufzunehmen und der Batterie abzugeben im Stande ist. Dies zeigt sich, wenn die Batterie vom ersten Conductor mit Funken geladen wird, wobei diese anfangs ununterbrochen, nach einiger Zeit aber immer sparsamer überspringen. Noch weniger brauchbar, eben ihres Scheines von Genauigkeit wegen, ist die Art, welche Harris in den *Phil. transact. f. 1834* angegeben hat. Er befestigt den Knopf einer Lane'schen Entladungsflasche, deren Kugeln auf eine bestimmte Entfernung gestellt sind, auf den ersten Conductor, und bringt die zu ladende Batterie mit der äusseren Belegung der Flasche in Verbindung, wo alsdann die Zahl der Entladungen der Flasche ein Maafs für die in die Batterie übergegangene Elektricitätsmenge seyn soll. Man weiß aber, daß eine Flasche desto vollständiger geladen wird, je besser die Ableitung ihrer äusseren Belegung ist. Verändert sich diese Ableitung, wie es bei dem angegebenen Versuche fortwährend geschieht, so werden die Entladungen bei sehr verschiedenen Elektricitätsmengen stattfinden, und daher kein Maafs für die von der äusseren Belegung fortgegangene Elektricität abgeben können.

Ein Mittel, die in einer Batterie angehäuften Elektricitätsmenge zu messen, liegt sehr nahe. Es besteht darin, die Batterie zu isoliren, und die auf der äusseren Belegung während des Ladens frei werdende Elektricität in einzelnen Portionen fortzuschaffen, die dadurch gleich groß

erhalten werden, daß man sie zu einem und demselben Effecte benutzt. Wirklich ist dieser Vorschlag nicht neu, sondern bereits vor langer Zeit von Haldane <sup>1)</sup> gegeben, um die Stärke elektrischer Batterien während des Ladens zu messen, aber, meines Wissens, seitdem von Niemanden benutzt worden. Ich habe mich bei allen mitzutheilenden Versuchen dieser Methode bedient, und gebe ihre Ausführung deshalb umständlich an.

Der mit Stanniol überzogene Boden meines, auf 4 Glasfüßen von 1 Fuß Länge, isolirten Batteriekastens mißt 2' 2" im Quadrat (Par. Maafs, wie in der Folge überall). An der Vorderseite liegt eine kleine Messingplatte auf dem Stanniol und hält einen durch den Kasten durchgehenden Haken. Dieser steht durch einen 22" langen, 1" dicken Messingdraht (Batteriedraht) mit dem Inneren einer sorgfältig gearbeiteten Lane'schen Entladungsflasche von  $\frac{1}{2}$  Quadratfuß Belegung in Verbindung, deren Kugeln auf die gewöhnliche Weise in meßbare Entfernungen von einander zu stellen sind. Mein Zimmer wird zur Hälfte von einem 1"  $\frac{1}{2}$  dicken Messingdraht eingefasst, der bis zum Zinkdache des Hauses fortgeht, und an demselben festgelöthet ist. Von einer Stelle dieses Ableitungsdrahtes geht ein 11" breiter,  $\frac{1}{8}$ " dicker Kupferstreifen ab, bis unter die Kupferplatte, auf welche die Lane'sche Flasche gestellt wird, und dann aufwärts, den Batteriedraht mit seiner ganzen Breite berührend, zu einem isolirten Messinghaken, an welchem er befestigt ist. Während des Ladens der Batterie wird der Kupferstreifen durch einen seitlich stehenden Arm von dem Batteriedraht entfernt gehalten, vor der Entladung aber von dem Arm abgehoben, so daß ungefähr 27" des Streifens in dem Schließungsbogen der Batterie einbegriffen sind. Die Batterie selbst besteht aus 25, an Größe ziemlich gleichen Flaschen, von nahe 1  $\frac{1}{2}$  Quadratfuß Belegung,

1) Nicholson, *Jourp. of nat. phil.* I p. 156. (Gilb. Annalen, Bd. III S. 23.)

die in fünf Reihen gestellt sind. Die Flaschen der ersten Reihe waren aus demselben durchaus gleich starken weissen Glase, und mit aller der Sorgfalt verfertigt, um als möglichst gleich angesehen werden zu können. Sie werden durch 4" lange,  $2''\frac{1}{2}$  dicke Messingdrähte, die durch ihre Kugeln hart durchgehen, mit einander verbunden. Alle Metalltheile der Batterie sind massiv. Von dem ersten Conductor, einer Kugel von  $9''\frac{1}{3}$  Durchmesser, ging bei allen Versuchen ein 21" langer,  $1''\frac{2}{3}$  dicker Messingdraht unmittelbar nach dem Inneren der ersten Batterief flasche. Die Kugeln der Lane'schen Maassflasche wurden, je nach den beabsichtigten Versuchen, auf 1" oder  $\frac{1}{2}''$  Entfernung gestellt; grössere Entfernungen anzuwenden, ist nicht rathsam, da alsdann die Ladung der Batterie verzögert und das Residuum der Maassflasche zu bedeutend werden würde.

Wird die Maschine in Bewegung gesetzt, und dadurch dem Inneren der Batterie ein gewisses Quantum Elektrizität  $=q$  mitgetheilt, so bindet dieses auf der äusseren Belegung ein Quantum  $mq$ , wenn  $m$  den Condensationscoëfficient der Flaschen bezeichnet. Ein gleiches Quantum  $mq$  geht von der äusseren Belegung fort, und verbreitet sich über alle mit ihr verbundenen Leiter, hauptsächlich aber über das Innere der Maassflasche, deren äussere Belegung mit dem Zinkdache in metallischer Verbindung steht. Findet mit diesem Theile von  $mq$ , der in der Maassflasche enthalten ist, die Entladung derselben statt, so tritt die ganze Ableitung der Batterie, wenn wir das geringe Residuum der Maassflasche übersehen, in den anfänglichen Zustand zurück. Es ist alsdann auf der ganzen Ausdehnung des Batteriekastens mit einem Probescheibchen keine Spur von Elektrizität zu entdecken. Die Zuführung einer neuen Quantität  $q$  in das Innere der Batterie wird wiederum eine Quantität  $mq$  an der Aussenseite derselben frei machen, und nach der Entladung der Maassflasche tritt diesmal genau der

frühere Zustand ein. Hat die Batterie die Quantität  $Q = nq$  erhalten, so ist dadurch auf der äußeren Belegung die Quantität  $nmq$  frei geworden; diese hat  $n$  Entladungen der Maassflasche herbeigeführt, welche demnach als Maass für die im Inneren der Batterie angehäufte Elektrizität gelten können. Damit das Maass genau sey, ist es unumgänglich nöthig, dass die Zuführung der Elektrizität continuirlich geschehe, welches nicht der Fall seyn würde, wenn wir die Ladung der Batterie durch Funken bewerkstelligen wollten. Die Methode corrigirt zugleich die Fehler, die sonst durch Nichtbeachtung des während des Ladens eintretenden Verlustes von Elektrizität an die Luft entstehen könnten. Die Maassflasche wird nämlich mit derselben Elektrizitätsart geladen, die in die Batterie geführt wird. Ein während des Ladens eintretender Verlust von Elektrizität an die Luft macht auf der äußeren Belegung die entgegengesetzte Elektrizitätsart frei, und wird also nach Verhältniß seiner GröÙe die nachfolgende Entladung der Flasche verzögern.

Die einzige Voraussetzung, welche die beschriebene Methode verlangt, ist: dass der Condensationscoefficient  $m$  unabhängig von der Quantität der Elektrizität im Inneren der Batterie sey. Für diese Hypothese, die, so viel ich weiß, zwar angenommen, aber nicht bewiesen ist, glaube ich einen indirecten Beweis in den Versuchen des folgenden Abschnitts zu sehen.

1) Abstofsung einer anliegenden Kugel von der Innenseite der Batterie.

Ein 12 Zoll langer, 1,5 Linien dicker Glasstab war in seiner Mitte mit einer Fassung und zwei stählernen Zapfen versehen, mit welchen er auf den rundgeschliffenen Kanten zweier Agatplatten auflag. An dem einen Ende dieses einfachen Wagebalkens wurde eine hohle Messingkugel von 7<sup>7</sup>/<sub>16</sub> Durchmesser, an dem anderen eine kleine Wagachale befestigt, und der horizontale

Stand des Balkens hergestellt. Von der Kugel der ersten Batterief flasche ging ein 8" 10" langer,  $1\frac{1}{8}$ " dicker Messingdraht schräg hinab, und endigte in einer Kugel von 9",5 Durchmesser, unter welche die Kugel des Wagebalkens, dieselbe so eben berührend, gestellt wurde. In die Wagschale wurde ein Gewicht gelegt, die Elektrisirmaschine in Bewegung gesetzt und die Anzahl der Entladungen der Maassflasche gezählt, bis die feste Kugel die anliegende Kugel des Wagebalkens abstiefs. An der Maassflasche war die Entfernung der Kugeln  $\frac{1}{4}$ " genommen, um die Zeit zwischen den Entladungen so kurz als möglich zu machen. Diese Versuche wurden mit verschiedenen aufgelegten Gewichten wiederholt, nachdem eine bis fünf Flaschen zur Ladung benutzt worden. Wir werden hier, wie weiterhin, die Oberfläche, auf welcher wir die gemessene Elektrizitätsmenge angehäuft denken, der Anzahl der Flaschen, die zum Versuche hinzugezogen worden, proportional annehmen, und wollen einem deshalb möglichen Bedenken sogleich begegnen. Es könnte nämlich scheinen, als ob nicht die innere Belegung allein, sondern dieselbe, vermehrt durch die ganze Oberfläche des ersten Conductors, der mit ihr in unmittelbarer Verbindung steht, in Rechnung zu ziehen wäre. Man denke sich eine Leidener Flasche, nur mit ihren Belegungen versehen und mit einer gewissen Elektrizitätsmenge  $q$  geladen. Die innere Belegung würde einen sie berührenden isolirten Leiter mit einer gewissen Kraft abstofsen, die von der Ausdehnung der Belegung abhängt, und deren Gröfse eben bestimmt werden soll. Wäre es möglich, einen beliebigen isolirten Leiter so zu elektrisiren, dafs bei seiner Berührung mit der inneren Belegung die auf dieser befindliche Elektrizitätsmenge  $q$  unverändert bliebe, so würde die Abstofsung, welche eine beliebige Stelle des Leiters äufsert, ein Maafs für die gesuchte Abstofsung der Belegung geben. Dieser Fall findet bei unsern Versuchen statt, und die Form und Ausdehnung der

Drähte, des ersten Conductors etc. bleiben völlig gleichgültig. Ich werde hier, wie in der Folge, die Quantität der Elektricität mit  $q$ , die Oberfläche, auf der sie angehäuft ist, mit  $s$  bezeichnen, und das Verhältniß der Elektricitätsmenge zur Oberfläche zuweilen Dichtigkeit der angehäuften Elektricität nennen. In den aus den Versuchen gezogenen Resultaten ist diese letzte Bezeichnung zuvörderst nur als eine Umschreibung des Bruches  $\frac{q}{s}$  zu nehmen. Ist  $p$  das durch die Abstofsung so eben überwundene Gewicht in Granen,  $a$  eine Constante, so bewähren die nachstehenden Versuche die Gültigkeit der Formel:

$$p = a \left( \frac{q}{s} \right)^2$$

Für  $\sqrt{\frac{1}{a}}$  ist das Mittel aller einzeln berechneten Werthe = 2,236 genommen.  $q$  ist Mittel aus 2 Beobacht.

$s$	1.		2.		3.		4.		5.	
$p$	beob. $q$	ber.	beob. $q$	ber.	beob. $q$	ber.	beob. $q$	ber.	beob. $q$	ber.
1	2,0	2,2	4,5	4,5	7,0	6,7	8,7	8,9	10	11,2
2	3,5	3,2	6,0	6,3	10	9,5	12	12,6	15,5	15,8
3	4,0	3,9	7,7	7,7	11,7	11,6	15	15,5	20	19,4
4	4,5	4,5	9,0	8,9	13,3	13,4	17,7	17,9	24	22,4

*Die Abstofsung einer anliegenden Kugel durch die Innenseite der Batterie ist dem Quadrate der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.*

Die gegebene Formel kann aus Coulomb's Versuchen an der Torsionswage abgeleitet werden, wenn man annimmt, das in der Batterie von einem hinzugeführten Quantum Elektricität stets derselbe Theil gebunden werde, ohne Rücksicht auf die Elektricitätsmenge, die schon in ihr enthalten ist (der Coëfficient  $m$  unabhängig von  $q$ ). Die angeführten Versuche können daher für einen indirecten Beweis dieser Annahme gelten.

Wie wenig man es bisher gewagt hat, Gesetze, die an dem einfachen Leiter gefunden worden, auf die Batterie auszudehnen, davon geben die vielfachen Ausstellungen ein merkwürdiges Beispiel, die man an der Arbeit des jüngeren Mayer über das Wirkungsgesetz der Elektrizität nach der Entfernung <sup>1)</sup> gemacht hat. Unter diesen, freilich nur allzubegründeten Ausstellungen <sup>2)</sup> fehlt die hauptsächlichste und einflussreichste, welche das so eben untersuchte Gesetz betrifft. Mayer hing nämlich einen Grashalm an einem dünnen Blechstreifen auf, der mit dem Inneren einer geladenen Leidener Flasche in Verbindung stand, und beobachtete die Abstofsung desselben, je nachdem die Flasche mit einer ihr ganz gleichen, einmal oder öfter berührt worden war. Bei der Berechnung der Versuche wird nun vorausgesetzt, daß die elektrische Quantität, Intensität, Tension und Repulsivkraft der Flasche durch jedesmalige Berührung auf die Hälfte der früheren gekommen sey, so daß ein Element des Blechs ein Element des Halms in der Einheit der Entfernung mit nur der halben Kraft abstofse, wie früher. Es leuchtet indessen ein, daß die Berührung nur die Quantität auf die Hälfte brachte, und daß, da die Oberfläche unverändert blieb, die abstofsende Kraft  $\frac{1}{4}$  der früheren wurde. Mit dieser Verbesserung der Rechnung schlossen sich die Versuche dem Gesetze des Quadrats der Entfernung bei weitem näher an, als dem der einfachen Entfernung, aber freilich dem ersteren nur so, wie es sich von Versuchen dieser Art erwarten läßt.

Ich habe keine Versuche angestellt über die Abstofsung, welche die feste Kugel der Batterie gegen die des Wagebalkens ausübt, wenn letztere von ihr entfernt und mit constanter Elektrizitätsmenge geladen ist. Sie würden ohne Zweifel mit der folgenden Formel übereinstim-

1) *Comment. soc. scient. Gotting. ad ann. 1819, p. 91.*

2) *Gehler, Neues phys. Wörterb. III S. 716.*

men, wo  $p'$  das durch die Abstofsung überwundene Gewicht,  $a'$  eine neue Constante bezeichnet.

- 2) Abstofsung einer entfernten elektrisirten Kugel von der Innenseite der Batterie.

$$p' = a' \frac{q}{s}.$$

*Die Abstofsung ist der Dichtigkeit der angehäuften Elektrizität proportional.*

- 3) Abstofsung einer anliegenden Kugel, die zugleich von einer nahestehenden, nicht elektrisirten Kugel angezogen wird.

Die unter 1. beschriebenen Versuche geben das Gesetz für die Broock'sche Wage, die ihre geringe Anwendung bei den Batterieversuchen ihrem unnöthigerweise complicirten Bau verdankt. Man bedient sich häufiger der Cuthertson'schen Wage, deren wesentliche Theile ich auf folgende Weise nachbildete. An den abwärts gehenden Drath der ersten Batterief flasche wurde eine Kugel angesetzt mit einem horizontalen starken Messingarm von 6" Länge, dessen Ende sich nach unten krümmte, aufgeschnitten war, und in seinen hierdurch entstandenen Seitentheilen zwei Einschnitte hatte, um die Stahlzapfen eines Wagebalkens aufzunehmen. Dieser Balken, 11" 9" lang, bestand zur Hälfte aus einer 1"  $\frac{1}{2}$  dicken Messingröhre, in welcher die Zapfen befestigt waren, zur Hälfte aus einem gleich dicken Glasstabe. Die metallene Hälfte trug an ihrem Ende eine hohle Messingkugel von 9"  $\frac{3}{4}$  Durchmesser, die gläserne eine kleine Wagschale. Bei horizontalem Stande des Balkens lag die bewegliche Kugel an der des festen Arms an; unter derselben in 1 Zoll Entfernung befand sich eine gleich große Messingkugel, die mit der äusseren Belegung der Batterie durch einen Kupferdraht verbunden war. Der Wagebalken wurde also, wenn die Batterie geladen war, zugleich von dem



über ihm befindlichen festen Arm abgestossen, und von der unter ihm stehenden Kugel angezogen. Die Versuche geben die Formel:

$$p'' = a'' \left( \frac{q}{s} \right)^2,$$

wo  $p''$  das überwundene Gewicht in Granen,  $q$  die auf der Oberfläche  $s$  angehäuften Elektricitätsmenge bezeichnet.  $q$  Mittel aus zwei Beobachtungen, Kugel der Maassfl.  $\frac{1}{4}$ '';

$$\sqrt{\frac{1}{a''}} = 1,79.$$

$s$	2.		3.		4.	
$p$	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1	3,5	3,6	5,5	5,4		
2	5	5,1	7,5	7,6	10	10,1
3	6	6,2	9,7	9,3	12	12,4
4	7	7,2	11	10,7	15	14,3

*Die Abstossung der Innenseite der Batterie gegen eine anliegende Kugel, die zugleich von einer nicht elektrisirten Kugel angezogen wird, ist dem Quadrate der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.*

Die hier angewandte Wage, und daher auch die Cuthbertson'sche, kann nicht zum practischen Gebrauche empfohlen werden. Bei dem Sinken des Wagebalkens findet die Entladung der Batterie durch den Balken hindurch statt, und macht denselben, durch Oxydirung seiner Zapfen und Lager, in kurzer Zeit träge und unbrauchbar. Der einzige Vortheil dieser Art Wagen ist die Selbstentladung der Batterie bei bestimmter Ladung, die, wenn sie durchaus gewünscht wird, sicherer und bequemer durch die Schlagweite zu erreichen ist, zu deren Untersuchung wir jetzt fortgehen.

## 4) Schlagweite der angehäuften Elektrizität.

Lane schloß aus Versuchen an der nach ihm benannten Flasche, daß die in derselben angehäuften Elektrizität, die zur Entladung nöthig ist, sich im geraden Verhältnisse mit der Entfernung der Oberflächen der Kugeln verändere, zwischen welchen sie überspringt. So waren, bei gleichmäßigem Drehen der Elektrisirmaschine, die Entladungen der Flasche noch einmal so häufig, wenn die Kugeln  $\frac{1}{2}$ " , als wenn sie 1" von einander entfernt standen. Harris <sup>1)</sup> bestätigte dies und ermittelte ferner, daß, wenn dieselbe Elektrizitätsmenge auf verschiedene Flächen gebracht wurde, die Entfernungen, die sie überspringen konnte, den Arealgrößen der Flächen umgekehrt proportional waren.

Die folgenden Versuche bestätigen diese Angaben in ausgedehnterem Sinne. Zwei Messingkugeln, die eine 5",7, die andere 4",4 im Durchmesser, auf Glasstäben isolirt und durch eine Mikrometerschraube einander zu nähern, waren durch zwei,  $\frac{5}{8}$ " dicke, besponnene Kupferdrähte mit den beiden Belegungen der Batterie verbunden. Es wurde die Elektrizitätsmenge  $q$  gemessen, die auf einer gegebenen Fläche  $s$  angehäuften werden mußte, um das Intervall  $d$  zwischen den Kugeln zu überspringen. Die Versuche geben die Formel:

$$d = b \frac{q}{s}.$$

Kugeln der Maafsflasche  $\frac{1}{2}$ ".  $q$  Mittel aus drei Beobachtungen.  $d$  in  $\frac{1}{2}$  Linien;  $\frac{1}{b} = 0,833$ .

1) *Phil. transact. f.* 1834, p. 225.

<i>s</i>	2.		3.		4.		5.	
<i>d</i>	beob. <i>q</i> ber.		beob. <i>q</i> ber.		beob. <i>q</i> ber.		beob. <i>q</i> ber.	
1			3	2,5	3,5	3,3	4,3	4,2
2	3	3,3	5,5	5,0	7	6,7	8,5	8,3
3	4,6	5,0	8	7,5	10,1	10,0	12,5	12,5
4	6,4	6,7	10,3	10,0	13,5	13,3	16	16,7
5	7,5	8,3			16	16,7		

*Die Schlagweite der Batterie ist der Dichtigkeit der angehäuften Elektrizität proportional.*

Die Funken sprangen zwischen den nächsten Punkten der Kugeln in der Verbindungslinie ihrer Centra über. Es war interessant, die Gültigkeit der Formel für einen Fall zu untersuchen, in welchem der Uebergang der Elektrizität nicht auf einen bestimmten Punkt beschränkt war. Ich ersetzte die Kugeln durch zwei eben geschliffene, 10<sup>m</sup>,4 im Durchmesser haltende,  $\frac{3}{4}$  mm dicke Messingscheiben; die in der winkelrecht auf ihrer Fläche stehenden Verbindungslinie ihrer Centra von einander entfernt wurden. *q* Mittel aus drei Beobachtungen.

$$d = b \frac{q}{s} \quad \frac{1}{b} = 0,66.$$

<i>s</i>	3.		4.		5.	
<i>d</i>	beob. <i>q</i> ber.		beob. <i>q</i> ber.		beob. <i>q</i> ber.	
1	1,8	2,0	2,5	2,6	3,4	3,3
2	4	4	5,1	5,3	6,7	6,6
3	5,5	5,9	7,9	7,9	11,2	9,9
4	7,6	7,9	10,3	10,6	15	13

Die Uebereinstimmung der Versuche mit der Formel ist sehr genügend, mit Ausnahme der beiden letzten Versuche, bei welchen wohl ein, später nicht zu ermittelndes Versehen stattgefunden hat. Die Funken waren, mit Zurücklassung von Flecken, rings herum am Rande der Scheiben übergegangen (an einer Seite etwas häufiger als an der andern); der dem Mittelpunkte nächste

Fleck fand sich noch  $3^m,5$  von ihm entfernt. Die bekannte Vertheilung der Elektrizität auf der Scheibe macht dies erklärlich, wie auch den Werth von  $\frac{1}{b}$  der bedeutend kleiner als bei den Kugeln ist. Als die größere Kugel (Diam =  $5^m,7$ ) mit einer Scheibe combinirt wurde, fand sich dieser Werth =  $0,78$ , zwischen den beiden früher gefundenen Werthen liegend. Bei derselben Anhängung der Elektrizität ist demnach die Schlagweite am kleinsten, wenn die Elektrizität zwischen zwei Kugeln, größer, wenn sie zwischen einer Scheibe und einer Kugel, am größten, wenn sie zwischen zwei Scheiben überspringen kann. Man pflegt den Entladungsschlag als von der inneren Belegung der Batterie ausgehend anzunehmen; es kann die Frage nach dem Einfluß entstehen, den die mit der äußeren Belegung verbundene Fläche auf die Schlagweite hat. Ich stellte deshalb die Versuche mit Scheibe und Kugel zweifach an, indem ich bald die eine, bald die andere mit der inneren positiven Belegung verband. ( $q$  Mittel aus zwei Beob.)

$$d = b \frac{q}{s} \quad \frac{1}{b} = 0,78.$$

$s$	3.			4.			5.		
$d$	Scheib. + $q$	Kug. + $q$	$q$ ber.	Scheib. + $q$	Kug. + $q$	$q$ ber.	Scheib. + $q$	Kug. + $q$	$q$ ber.
1	2,5		2,4	3	3	3,1	4	4	3,9
2	4,5	4,0	4,7	6,5	6,5	6,2	9,2	8,7	7,8
3	6,5	6,7	7,0	9,0	9,5	9,4	13	13	11,7
4	8,7	9,5	9,4	12	12	12,5			

Die Funken sprangen auf dem Mittelpunkt der Scheibe über. Die Versuche zeigen, daß es für die Schlagweite gleichgültig ist, welche der beiden sie bestimmenden Flächen mit der inneren Belegung der Batterie verbunden worden war.

### 5) Erwärmung im Schließungsdrahte der elektrischen Batterie.

Die Erwärmung, welche ein dünner Platindraht durch den Entladungsschlag einer elektrischen Batterie erfährt, ist von Harris untersucht worden, und zwar auf die zweckmäßige Weise, daß er den Draht durch die Kugel eines Luftthermometers führte. Es scheint indessen nicht, daß die Versuche mit der nöthigen Vorsicht angestellt worden; das aus ihnen abgeleitete Gesetz, auf welches wir später zurückkommen werden, erregt schon durch seine Abfassung Zweifel, welche die experimentelle Untersuchung vollkommen rechtfertigt.

Es scheint mir nöthig, meinen Versuchen eine genaue Beschreibung des Apparats und die Rechtfertigung seiner Anwendung voranzuschicken.

Die Einrichtung der Thermometerkugel behielt ich bei, wie sie Harris angegeben hat. Ich ließ eine Glaskugel von fast 3" Durchmesser an drei Stellen öffnen, und zwar so, daß zwei Oeffnungen diametral gegenüberstanden. Auf diesen beiden sind 9" lange durchbohrte Messingansätze aufgekittet, mit äußerlich eingeschnittenem Schraubenzuge, so daß dieselben mittelst Schraubenhülse und Lederring luftdicht zu verschließen sind. Die Ansätze sind an den freien Enden etwas dünner und selbst eingefeilt, zur Befestigung des durch die Kugel gezogenen Drahtes. Der Ansatz der dritten Oeffnung ist durchbohrt und mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel verschlossen, mittelst dessen man die Kugel schnell öffnen und wieder absperren kann. Die so eingerichtete Kugel ließ ich an das eine Ende einer 200" langen, 0",45 weiten Glasröhre, an das andere Ende derselben ein 2",5 hohes, 6",3 weites Gefäß winkelrecht aufsetzen. Dieser Apparat wurde, mit einer in Linien getheilten Skale versehen, auf einem Brette befestigt, das mit einem andern durch ein Charnier verbunden war, und sich mittelst eines Messingbogens und einer Klemmschraube gegen die

Horizontalebene in einen beliebigen Winkel stellen liefs. Durch die Neigung kann man dem Instrumente eine zweckdienliche Empfindlichkeit geben, man wird diese aber nicht zu weit treiben wollen, da sonst die Langsamkeit der Angaben sehr unbequem wird. Ich gebrauchte stets eine Neigung von ungefähr  $6\frac{1}{2}^{\circ}$  gegen den Horizont. In das Gefäfs des Thermometers wurde, durch Alkohol stark verdünnte, mit Cochenille gefärbte Schwefelsäure in solcher Menge gegossen, dafs sie im Gefäfs 11, in der Röhre ungefähr 100 Linien einnahm.

Nachdem der Platindraht durch die Kugel gezogen war, die noch in Verbindung mit der äufseren Luft stand, wurde das Instrument an den ihm bestimmten Platz gestellt, und einige Zeit gewartet, bis die Kugel die Temperatur des Zimmers angenommen hatte. Alsdann brachte das plötzliche Verschliefsen der Kugel ein Sinken der Flüssigkeit um einige Linien ohne spätere Aenderung hervor.

Erhält nun, nachdem alle Theile des Instruments die Temperatur  $t$  besitzen, der Platindraht in der Kugel plötzlich die Temperatur  $T$ , so wird er die ihn umgebende Luft zu  $t'$  erwärmen, und diese durch ihre vermehrte Spannkraft die Flüssigkeit in der Röhre um  $\theta$  Linien herabdrücken. Es sey  $p$  die Spannung der Luft bei  $t$  Grad Wärme,  $p'$  dieselbe bei  $t'$ , so ist:

$$\frac{p'}{p} = \frac{1 + 0,00375 t'}{1 + 0,00375 t}$$

oder:

$$p' - p = p \frac{t' - t}{267 + t}$$

Der Nenner kann  $= 279,5 = a$  gesetzt werden, da die Temperatur des Zimmers, aus Gründen, bei allen Versuchen ziemlich constant  $12^{\circ},5$  C. erhalten wurde, und eine kleine Aenderung dieser Temperatur keinen merklichen Einflufs auf das Resultat hat.

$p'$

$$p' - p = p \frac{t' - t}{a}$$

$p$  wird durch den Barometerstand beim Verschlusse der Kugel,  $=b$ , gemessen;  $p'$  durch denselben, vermehrt um das Gewicht der Flüssigkeitssäule in dem Gefäße, die der Verrückung der Flüssigkeit in der Röhre um  $\theta$  Linien entspricht. Bezeichnet  $n$  das Gewicht des Quecksilbers gegen das der Flüssigkeit,  $\varphi$  den Winkel, den die Röhre mit der Verticalen bildet, so ist der vermehrte Druck der Luft  $=b + \frac{\cos \varphi}{n} \theta$ , welcher noch wegen des veränderten Volumens der Luft zu corrigiren ist.

Es sey  $v$  das anfängliche Volumen der Luft in Skalentheilen ausgedrückt, so ist  $v + \theta$  das vermehrte Volumen und der Druck der Luft bei unverändertem Volumen  $(b + \frac{\cos \varphi}{n} \theta) (1 + \frac{\theta}{v}) = p'$ . Mit diesen Werthen wird die obige Gleichung:

$$\theta^2 + \left(v + \frac{n}{\cos \varphi} b\right) \theta = \frac{n}{\cos \varphi} b v \frac{t' - t}{a}$$

nach  $\theta$  aufgelöst und  $\frac{n}{\cos \varphi} = e$  gesetzt:

$$\theta = -\left(\frac{v + eb}{2}\right) + \frac{v + eb}{2} \sqrt{1 + \frac{4veb}{a(v + eb)^2} (t' - t)}.$$

Die Entwicklung der Größe unter dem Wurzelzeichen giebt, da  $v$  sehr groß ist, eine stark convergirende Reihe, deren zwei ersten Glieder für alle Werthe von  $t' - t$ , die bei dem Instrumente vorkommen können, vollkommen ausreichen. Mit Berücksichtigung dieser Glieder erhält  $\theta$  den einfachen Ausdruck:

$$\theta = \frac{v b}{a \left(\frac{v}{e} + b\right)} (t' - t) \dots \dots \dots (I)$$

Um den Temperaturzuwachs der Luft in der Kugel,  $t' - t$ , von dem Temperaturzuwachse des Platindrachts,  $T - t$ , abhängig darzustellen, wollen wir die Erkaltung

der Luft, die durch die Hülle, während des Sinkens der Flüssigkeit stattfindet, vernachlässigen. Es bezeichne  $T$  die Temperatur,  $M$  die Masse,  $C$  die Wärmecapacität des Platins,  $t'$  die Temperatur,  $m$  die Masse und  $c$  die Wärmecapacität der Luft bei wenig geänderten Volumen. Das Platin sey, durch Abgabe von Wärme an die Luft, zur Temperatur derselben  $t'$  abgekühlt, so ist:

$$MC(T-t') = mc(t'-t)$$

oder:

$$T-t = (t'-t) \frac{mc+MC}{MC}$$

Die Masse der Luft  $m$  ist mit dem Barometerstande  $b$  beim Abschluß der Kugel veränderlich; bezeichnet  $\mu$  die Masse derselben bei 12<sup>o</sup>,5 und 1<sup>'''</sup> Druck, so ist  $m = \mu b$ . Mit diesem Werthe führt die Elimination von  $t'-t$  durch Gleichung I zu folgendem Ausdrucke:

$$T-t = \theta \frac{a}{v} \left( \frac{v}{c} + b \right) \left( \frac{\mu c}{MC} + \frac{1}{b} \right) \dots (II)$$

Die Anzeigen des Thermometers,  $\theta$ , werden proportional den Temperaturerhöhungen des Drahtes seyn, wenn die Versuche bei demselben Barometerstande  $b$  angestellt sind. Es scheint demnach eine Correction nöthig, um jedes beobachtete  $\theta$  auf den Normalbarometerstand zurückzuführen. Man findet indessen die leicht abzuleitende Reductionsformel:

$$d\theta = - \frac{\frac{\mu c}{MC} - \frac{v}{cb^2}}{\left( \frac{v}{cb} + 1 \right) \left( \frac{\mu cb}{MC} + 1 \right)} \cdot \theta db$$

von durchaus zu vernachlässigender Größe. Selbst bei dem dünnsten Drahte, der überhaupt zu diesen Versuchen anzuwenden ist ( $rad = 0''{,}0225$ ) beträgt die Formel für  $b = 336$ :

$$d\theta = -0,00069 \cdot \theta db$$

Eine Aenderung von 12<sup>'''</sup> im Barometerstande würde das beobachtete  $\theta$  kaum um 0,01 seines Werthes unsi-



cher machen. Wir dürfen demnach in Gleichung II den Barometerstand  $b$  als unverändert dem Normalstande gleich setzen, und geben ihr, indem wir den constanten Factor  $\frac{a}{v} \left( \frac{v}{eb} + 1 \right)$  mit  $A$  bezeichnen und  $336\mu$  wieder mit  $m$  vertauschen, die Form:

$$T - t = \theta A \left( \frac{mc}{MC} + 1 \right) \dots \dots \dots \text{(III)}$$

Man kann demnach bei Anwendung desselben Drahtes, aber auch nur in diesem Falle <sup>1)</sup>, die Anzeigen des Thermometers ohne weitere Rücksicht den Temperaturerhöhungen des Drahtes proportional setzen.

Wir kehren nach dieser nothwendigen Digression zu den Versuchen zurück. — Um den in der Thermometerkugel ausgespannten Platindraht in den Schließungsbogen der Batterie zu bringen, wurde der eine Metall-Ansatz durch einen kurzen Draht mit dem Haken des ableitenden Kupferstreifens (s. p. 324), der andere durch einen 26" langen,  $\frac{5}{8}$ " dicken Draht mit einer auf einem Glasfuß stehenden Metallkugel von  $9\frac{1}{8}$ " Durchmesser verbunden. Dieser Kugel stand, etwas höher, eine ähnliche isolirte Kugel gegenüber, die mit dem von dem Innern der ersten Batterief flasche herabgehenden 9" langen,  $1\frac{1}{8}$ " dicken Draht unmittelbar communicirte. Zwischen beiden Kugeln lag ein 12" 8" langer,  $2\frac{1}{4}$ " dicker, mit zwei Kugeln versehener Messingbalken mit außerhalb seiner Mitte angebrachten Stahlzapfen auf isolirten Pfannen, und wurde in schräger Lage, von den erstgenannten Kugeln 2" 9" entfernt, durch das eine Ende eines kleinen Hebels gehalten. Dieser Hebel konnte durch

1) Die bekannten Versuche von Harris über die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle bedürfen hiernach einer Revision. Es findet sich nirgends angeführt, daß spec. Gewicht und Wärmecapacität in Rechnung gebracht worden, und die am Thermometer abgelesenen Zahlen sind Ausdruck einer sehr complicirten Erscheinung.

Hinabdrücken eines zweiten Hebels gehoben werden, und ließ dann den Balken herabfallen, der, sich um seine Zapfen drehend, die Verbindung zwischen den beiden festen Kugeln herstellte. Um diese Verbindung inniger zu machen, waren die Kugeln des Balkens an den Berührungspunkten sphärisch ausgeschliffen. Dieser, nur in der Beschreibung etwas complicirte Apparat, ist zur Genauigkeit der anzustellenden Versuche nothwendig, welche eine sich gleichbleibende Art der Entladung erfordert. Die Manipulation bei den Versuchen ist sehr einfach, und schnell zu bewerkstelligen. Der bewegliche Balken wird in seine schräge Lage zurückgedrückt, der ableitende Kupferstreifen auf den seitlich stehenden Arm gehoben, die Batterie geladen; der Kupferstreifen abgehoben und das Hebelwerk gelöst, welches mittelst einer Schnur von einer beliebigen Stelle des Zimmers aus geschehen kann.

Schon ein Paar vorläufige Versuche über die Erwärmung eines Drahtes durch die elektrische Entladung gaben bemerkenswerthe Resultate. Es war ein sehr dünner gerader Draht in das Thermometer lose eingelegt worden; nach wenigen schwachen Entladungen fand sich derselbe in einem Bogen gekrümmt, und an mehreren Stellen winklig eingeknickt. Das Thermometer war sehr bedeutend afficirt worden; als aber der Schließungsbogen durch einen kleinen Cylinder aus feuchtem Holz unterbrochen worden war, konnte auch durch die stärksten Entladungen keine merkbare Erwärmung im Drahte hervorgebracht werden. Harris folgert aus seinen Versuchen <sup>1)</sup>, daß der erhitzende Effect einer gegebenen Quantität Elektricität im Schließungsdrahte stets derselbe sey, welche Tension oder Intensität dieselbe auch in der Batterie besessen haben möge. Hiernach würde man annehmen müssen, daß die Erwärmung nur von der Quantität der durchgehenden Elektricität abhänge. Nun aber zeig-

1) *Phil. Transact. f.* 1831, p. 225.

ten mir die eben angeführten Versuche, dass eine große Quantität Elektrizität durch den Draht gehen kann, ohne ihn zu erhitzen; während eine viel geringere Quantität dies in bedeutendem Grade thut, wenn nur die *Geschwindigkeit* des Durchgangs bei der letzteren größer ist, als bei der ersteren. Ich ließ daher die Harris'sche Angabe fallen. — War die Erhitzung im Drahte, wie es nach den Verbiegungen desselben den Anschein hatte, Folge einer instantanen Verrückung seiner Partikel, so mußte dieselbe veränderlich gedacht werden mit der Quantität sowohl, als mit der Geschwindigkeit der durchgehenden Elektrizität. Bei gleichbleibenden Schließungsbogen ist die Geschwindigkeit der Entladung abhängig von der Dichtigkeit der angehäuften Elektrizität, das heißt von dem Bruche  $\frac{q}{s}$ , wo  $q$  wieder, wie früher, die auf der Oberfläche  $s$  angehäuften Elektrizitätsmenge bezeichnet. Die Erwärmung des Drahtes mußte daher proportional vermuthet werden dem Producte von  $q$  in eine gewisse Function von  $\frac{q}{s}$ . Alle von mir angestellten Versuche werden sehr genügend durch die Formel dargestellt:

$$\theta = \alpha \frac{q^2}{s},$$

wo  $\theta$  die Grade des Thermometers (die den Temperaturerhöhungen des Drahts proportional sind),  $\alpha$  eine gewisse, von den Dimensionen des Drahts abhängige Constante bezeichnet. Zu den folgenden Versuchen diente ein Draht von ungefähr 0<sup>m</sup>,1 Durchmesser.  $\theta$  Mittel aus drei Beobachtungen.  $\alpha$  Mittel der einzeln berechneten Constanten. Kugeln der Maassflasche 1<sup>m</sup>.

Drabt No. 3.  $\theta = 0,88 \frac{q^2}{s}$ .

q	2		3		4		5		6	
	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.
2	1,5	1,8								
3	4,3	4,0	3	2,6	2	2,0	1,5	1,6		
4	6,7	7,0	4,5	4,7	3,2	3,5	3,0	2,8	2,6	2,3
5	9,3	11,0	7,0	7,3	5,2	5,5	4,5	4,4	3,8	3,7
6	13,4	15,8	9,7	10,6	7,3	7,9	6,5	6,3	5,5	5,3
7			15	14,4	11,0	10,8	8,8	8,6	7,3	7,2
8			17,5	18,8	14,1	14,1	11,3	11,3	9,3	9,4
9					17,8	17,8	14,3	14,3	11,7	11,9
10							16,7	17,6	14,3	14,7

Die Temperaturerhöhung, welche durch die Entladung einer elektrischen Batterie im Schließungsdrahte hervorgerufen wird, ist proportional dem Product der Quantität in die Dichtigkeit der angehäuften Elektrizität.

Es wurden nur wenige Versuche angestellt mit Zuziehung der übrigen Flaschen, die nicht genau genug gearbeitet waren, um als ganz gleich angesehen werden zu können.

q	10.		15.		25.	
	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.
10	8,5	8,8	5,0	5,9	3,0	3,5
20			25,0	23,5		

Die oben ausführlich beschriebene Anstellung des Versuches brachte es mit sich, daß die ganze Elektrizität der Batterie durch den Draht ging, ohne Rücklassung eines Residuum. Es wurde aber auch, durch die directe Ladung der Batterie vom ersten Conductor, die auf dem Conductor befindliche Elektrizität übergeführt, deren Quantität, im Allgemeinen sehr klein, mit dem Bruche  $\frac{q}{s}$  zunimmt. Die Constante  $\alpha = \frac{\theta s}{q^2}$ , mit Vernachlässigung die-

ser Elektricitätsmenge aus den letzten 21 Beobachtungen berechnet, wird daher im Allgemeinen zu groß seyn, und ihr Fehler wird desto merkbarer werden, je geringer bei gleicher Ladung die Anzahl der benutzten Flaschen ist. Wir sehen deshalb in der Tabelle die Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Formel mit wachsender Anzahl der Flaschen zunehmen. Versuche mit einer Flasche, weder mit der Formel noch unter sich stimmend, habe ich nur einmal angestellt, und zwar bis zur Quantität 6, bei welcher Elektricitätsmenge eine Selbstentladung erfolgte. Man wird schon deshalb, wenn man nur einigermaßen starke Ladungen anwenden will, zu diesen Versuchen mehr als zwei Flaschen gebrauchen, wo dann der Einfluss, den die Elektricität des Conductors auf das Resultat äußert, innerhalb des Beobachtungsfehlers fällt. Es ließe sich sonst eine leicht zu ersinnende Vorrichtung, die Batterie unmittelbar nach der Ladung vom ersten Conductor zu trennen, anwenden.

Ich wünschte die Richtigkeit der Formel an Platindrähten von verschiedener Dicke zu prüfen, wodurch die Frage nach der Abhängigkeit der Erwärmung der Drähte von ihrer Dicke mit erledigt werden konnte. Obgleich diese Frage die Grenzen der gegenwärtigen Abhandlung überschreitet, so füge ich doch die Untersuchung derselben, ihres einfachen Resultats wegen, bei. — Die Drähte wurden nach dem Ziehen nicht ausgeglüht, und so gerade als möglich gebogen in das Thermometer gebracht, wo ihr wirksamer Theil, wie bei dem früheren Versuche, 35" maß.  $\theta$  ist Mittel aus zwei Beobachtungen, oder aus dreien, wenn zwei nicht gut unter sich stimmten <sup>1)</sup>. Die Constante  $\alpha$  ist überall ein Mittelwerth, bei dessen

1) Bei sehr abweichenden Beobachtungen habe ich stets gefunden, daß die Kugeln des beweglichen Balkens beim Herabfallen die festen Kugeln nicht innig genug berührten. Die große Länge der die Kugeln isolirenden Glasstäbe macht es schwierig, diesem Fehler dauernd abzuweichen.

Berechnung nur wenige Beobachtungen ausgeschlossen wurden. Kugeln der Maafsflasche 1<sup>m</sup>.

Draht 1.  $\theta = 0,18 \frac{q^2}{s}$ .      Draht 5.  $\theta = 2,69 \frac{q^2}{s}$ .

q	4.		5.		q	3.		4.		5.	
	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.		beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
10	4,4	4,5	3,2	3,6	2	4,2	3,7	2,9	2,7	2,2	2,1
11	5,4	5,4	4,1	4,4	3	8,5	8,1	6	6,1	5,5	4,8
12	7,0	6,5	5,3	5,2	4	14,2	14,3	10,7	10,8	8,3	8,6
13	8,4	7,6	6,3	6,1	5			16,5	16,8	13,5	13,5
14	9,0	8,8	7,6	7,1	6					18,5	19,3
15	10	10,1	8,6	8,1							

Draht 2.  $\theta = 0,45 \frac{q^2}{s}$ .

q	2.		3.		4.		5.	
	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
3	1,5	2,0						
4	2,8	3,6	2,5	2,4				
5	5,3	5,6	4,2	3,8	3	2,8	2,2	2,3
6	7,1	8,1	5,7	5,4	4	4,0	3,2	3,2
7			7,2	7,3	5,7	5,5	4,7	4,4
8			9,2	9,6	7,2	7,2	6,2	5,9
9			12	12,1	9,2	9,1	8,2	7,3
10			15	15	10,7	11,2	9,7	9,0

Draht 4.  $\theta = 1,02 \frac{q^2}{s}$ .

q	3.		4.		5.	
	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
3	3	3,1	2,5	2,3		
4	5,5	5,4	4,3	4,1	3,2	3,3
5	8,1	8,5	6,5	6,4	5,3	5,1
6	11,1	12,2	9,0	9,2	8	7,3
7	15,2	16,6	12,8	12,4	9,7	10,0
8			16,1	16,3	13,5	13
9			20,8	20,6	17,5	16,5

Ich bestimmte den Durchmesser der Drähte unter einem Mikroskope, bei 62facher Vergrößerung, mittelst eines Fadenmikrometers, das  $\frac{1}{7187}$  einer Par. Linie angab. Zu diesem Zwecke wurde von den beiden Enden jedes gebrauchten Drahts ein möglichst gerades, einige Linien langes Stück abgeschnitten, und, zwischen zwei ebene Glasplatten gelegt, unter das Mikroskop gebracht. Die Messung wurde an jedem Stücke drei Mal gemacht, der Durchmesser des Drahts daher aus sechs Beobachtungen bestimmt.

Bei der Vergleichung der Erwärmungen der verschiedenen Drähte kann  $\frac{q^2}{s} = 1$  gesetzt werden, wodurch die verschiedenen  $\theta$  sich auf die Werthe der Constanten  $\alpha$  reduciren. Diese Werthe darf man aber nicht unmittelbar vergleichen, da mit Aenderung der Metallmasse auch die Abhängigkeit der Anzeigen des Instruments von den Temperaturerhöhungen des Drahts verändert wird. Ehe wir eine Hypothese über die erzeugten Erwärmungen versuchen können, müßten wir erst die Werthe von  $\theta$  mittelst Gleichung III auf dieselbe Masse reduciren. Es ist indess einfacher, diese Hypothese in die Gleichung selbst einzuführen. Die genannte Gleichung:

$$T = \theta A \left( \frac{mc}{MC} + 1 \right)$$

( $T-t$  der Kürze wegen  $= T$  gesetzt) ist entstanden, indem wir  $\theta$  abhängig von einem beliebigen  $T$  und einem beliebigen  $M$  dachten. Nun aber erscheint  $T$ , die Temperaturerhöhung des Platins, sowohl, als  $M$ , die Masse desselben, veränderlich mit dem Halbmesser  $r$  des Drahtes.  $M$  als Function von  $r$  ist bekannt,  $T$  versuchte ich, durch eine theoretische Betrachtung geleitet, proportional  $\frac{1}{r^2}$  zu setzen. Mit dieser Voraussetzung erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{\beta'}{r^2} = \theta A \left( \frac{mc}{gr^2 l \pi C} + 1 \right)$$

oder, wenn  $\beta' = \beta A$  gesetzt wird:

$$\beta = \theta r^2 \left( \frac{mc}{gl \pi C} + r^2 \right) \dots \dots (IV)$$

wo  $l$  die Länge,  $g$  das specifische Gewicht des Platindrachts,  $\pi$  das Verhältniß des Durchmessers zur Peripherie bezeichnet. Die Constante innerhalb der Klammern läßt sich, aus Mangel an genügenden Werthen, nicht mit gehöriger Schärfe numerisch angeben, zur Prüfung unserer Hypothese reicht indess ein genäherter Werth hin. Der Inhalt der Thermometerkugel betrug 22449 Cub. Linien. Ich nahm an:

Masse der Luft bei 12°,5 und 336<sup>m</sup> Druck  $m = 27,78$

Wärmecapacit. d. Luft bei wenig geänd. Vol.  $c = 0,1878$

Länge des Drahts  $l = 35$

spec. Gewicht des Platins  $g = 21,01$

Wärmecapacität des Platins  $C = 0,0314$

Hiermit wird die Constante  $= 0,07194$  und

$$\beta = \theta r^2 (0,07194 + r^2)$$

erhält für die einzelnen Drähte folgende Werthe:

No. d. Drahts	1.	2.	3.	4.	5.
Radius $r$	0",119	0,078	0,0547	0,050	0,0225
$\theta$	0,18	0,45	0,88	1,02	2,69
$\beta$	0,000219	0,000214	0,000197	0,000190	0,000099

Die Größe  $\beta$  ist, wie man sieht (mit Ausnahme der sogleich zu betrachtenden Reihe 5), nahe constant, und bestätigt die der Gleichung IV zu Grunde liegende Hypothese: *Die Temperaturerhöhungen verschiedener gleich langer Drähte desselben Metalls, durch welche dieselbe elektrische Entladung gegangen ist, verhalten sich umgekehrt wie die Biquadrate ihrer Halbmesser; oder: die in den Drähten frei gewordenen Wärmemengen sind den Querschnitten derselben umgekehrt proportional.*



Eine nähere Betrachtung der Werthe  $\beta$  zeigt eine Abnahme derselben mit abnehmender Dicke der Drähte, die zwar von Reihe 1 bis 4 nur gering, von Reihe 4 bis 5 aber sehr bedeutend ist. Die Gleichung IV giebt hierüber Aufschluss. Wir haben nämlich bei der Berechnung von  $\beta$  Werthe von  $\theta$  gebraucht, die nur unter der Bedingung genommen werden konnten, daß sie bei derselben erwärmenden Ursache beobachtet worden sind. Nach dem ersten Theile dieses Abschnittes würde hiermit dieselbe Elektrizitätsmenge, die sich in demselben Zeitintervall entladet, bedingt seyn. Nun aber hat die Aenderung des Schließungsbogens, wie sie durch Einschaltung der verschiedenen Drähte bewirkt wird, Einfluß auf die Zeit, in welcher die Entladung stattfindet; die Werthe von  $\theta$  werden um so mehr zu klein angenommen worden seyn, je mehr die Geschwindigkeit der Entladung verzögert worden, je dünner also der eingeschaltete Draht war. Die Abhängigkeit der Zeit der Entladung von den Dimensionen des Schließungsbogens ist zwar gänzlich unbekannt, aber es läßt sich aus den vorliegenden Versuchen selbst schließen, daß, wenn nur ein kleiner Theil des Bogens verändert wird, diese Abhängigkeit zwischen gewissen Gränzen zu vernachlässigen ist, und nur bei Ueberschreitung der Gränze plötzlich bedeutend wird. Es ist, in unserem Falle, also die absolute Dicke des eingeschalteten Drahts, die den Einfluß der Zeit der Entladung so merklich macht. Während von Reihe 1 bis 4 der Querschnitt des Drahts von 1 bis nahe  $\frac{1}{2}$  sinkt, erleidet die Constante eine Verringerung, die wir leicht übersehen konnten, da hingegen von Reihe 4 bis 5, wo der Querschnitt von 1 bis kaum  $\frac{1}{2}$  abnimmt, die Constante um die Hälfte zu klein gefunden worden.

Der Draht der Reihe 5, der dünnste hier käufliche, eignet sich auch sonst zu den hier beschriebenen Versuchen nicht. Er ist durch eine geringe Elektrizitätsmenge einer Verdrückung, ja selbst einer Zerreißung ausgesetzt.

welche letztere mir die Zerspaltung der Thermometerkugel veranlasste.

Die beobachteten Thermometeränderungen durch Erwärmung von gleich langen Platindrähten verursacht, welche sich im Entladungskreis einer elektrischen Batterie befinden, lassen sich in folgender Formel zusammenfassen, in welcher  $q$  die auf der Oberfläche  $s$  angehäuften Elektricitätsmenge,  $r$  den Halbmesser des Drahts, und  $\theta$  die Grade des Luftthermometers bezeichnet.

$$\theta = \frac{\beta}{r^2(k+r^2)} \cdot \frac{q^2}{s} \dots \dots \dots (V)$$

$k$  ist die explicite Constante, die wir oben 0,07194, aber wohl etwas zu klein, angesetzt haben, durch die zu geringe Annahme des Werthes  $c$ , der so wenig bekannten spec. Wärme der Luft bei fast ungeändertem Volumen. Mit der Annahme  $k=0,07495$   $\beta=0,0002049$  schließt sich die Formel den Beobachtungen besser an, und zwar giebt sie dann für die einzelnen Drähte folgende Werthe

des constanten Factors  $\alpha = \frac{\beta}{r^2(k+r^2)}$ .

No. des Drahts.	1.	2.	3.	4.
$\alpha$ berechnet	0,16	0,42	0,88	1,06
$\alpha$ beobachtet	0,18	0,45	0,88	1,02

6) Magnetismus im Schließungsdrahte der elektrischen Batterie.

Die Ablenkungen einer Magnetnadel durch den Draht, der eine elektrische Batterie langsam entladet, sind, seit ihrem Entdecker Colladon, selten zum Gegenstande der Untersuchung gemacht worden. Die Maschinelektricität ist in der neueren Zeit nur beiläufig, zur Gewinnung von Corollarien bearbeitet worden, und hat hier, gleichsam um ihre Zurücksetzung zu rächen, zu Gesetzen gelehrt<sup>1)</sup>, die eine nähere Prüfung nicht aushalten.

Das Experiment selbst ist, wie es scheint, für schwieriger gehalten worden, als es wirklich ist. Ich darf von

1) *Annalen*, Bd. XXIX S. 374 und 375.

ihm, in der Art, wie ich es anzustellen gewohnt bin, insbesondere behaupten, was ich allen Versuchen dieser Abhandlung bevorwortete: nur die Zurichtung des Apparats, nicht der Versuch, erfordert Sorgfalt. — Der Multiplicator, das hier wesentlichste Instrument, war folgendermaßen gefertigt worden: Zwei hölzerne Seitentheile, 3" lang, 9" hoch, durch zwei sehr starke, 1" 11" lange Glasstäbe mit einander verbunden, bilden den Rahmen, in dessen einspringende Ecken kleine Glasstückchen eingefügt sind, um die Drahtwindungen vom Holze abzuhalten. Der zu den Windungen bestimmte Kupferdraht  $\frac{1}{8}$ " dick, 3fach mit Seide besponnen, befand sich auf einer grossen Rolle, deren Axe beliebig festgestellt werden konnte. Von dem Drahte wurden ungefähr 14 Fufs abgewickelt, straff ausgespannt, zweimal mit Schellackfirnis bestrichen, und, ehe dieser angetrocknet war, um die Glasstäbe des Rahmens gewunden. Es wurde dann eine neue Drahtstrecke abgewickelt, mit dieser eben so verfahren u. s. f. bis eine ganze Lage vollendet war, die im Ganzen noch einmal gefirnist und dann mit Wachstaft bedeckt wurde. Mein Rahmen enthält in solcher Art fünf Lagen, die zusammen aus 105 Fufs Draht in 260 Windungen bestehen. Die zugehörigen cylindrischen Magnetnadeln sind 22",5 lang, 0",4 dick, 5" von einander entfernt; sie waren stark gehärtet und dann strohgelb angelassen worden.

Der Multiplicator wurde auf einen kleinen, in der Wand befestigten Tisch gestellt, in den zwei 4" lange Glasstäbe mit aufgekitteten messingenen Kappen und Haken eingelassen waren. Der eine dieser Haken, den wir den zuleitenden nennen wollen, war mit einem danebenstehenden gewöhnlichen Strohhalmelektrometer verbunden, dessen mit Stanniol belegter Boden durch einen Draht mit der früher erwähnten Ableitung nach dem Zinkdache in Verbindung stand. Das eine Ende des Multiplicatordrahts wurde an der Kugel des Elektrometers, das andere an dem einzeln stehenden Haken befestigt.

den Versuchen mit der einfachen Maschinenelektricität wurde der zuleitende Haken durch einen 5' langen,  $\frac{1}{4}$ " dicken besponnenen Kupferdraht mit dem ersten Conductor verbunden, von dem andern Haken aber ein ähnlicher Draht zu der Ableitung der Maschine geführt, die ihrerseits mit der großen Ableitung communicirte. Das Elektrometer war dazu bestimmt, angesammelte Elektricität anzuzeigen und für den Multiplikator unschädlich zu machen. Bei einer solchen Ansammlung, die gewöhnlich eintritt, wenn nicht alle Verbindungen rein metallisch sind, schlagen nämlich die Strohhalm an die Seitenbelegungen des Elektrometers an, und führen die Elektricität unmittelbar nach dem Zinkdache. Die Empfindlichkeit des Multiplikators hängt auch von dem magnetischen Zustande der combinirten Nadeln ab, ich wählte diese absichtlich so, daß sie noch eine bedeutende Richtkraft besaßen, und eine Oscillation in 6",6 vollendeten. Dennoch erhielt ich mit meiner Elektrisirmaschine, die bei einer Scheibe von 2 Fuß Durchmesser nur ein Reibzeug besitzt, leicht Ablenkungen von 10 bis 20° nach der einen oder der anderen Seite, je nachdem der Conductor positiv oder negativ elektrisirt wurde.

Ich gehe nun zu den Versuchen über die Abhängigkeit der Ablenkung von der elektrischen Anhäufung in der Batterie über. Der zuleitende Haken wurde durch den 5' langen Draht mit dem einen Arm eines Henley'schen Ausladers verbunden, während von dem andern Arm ein 2' langer Draht nach der festen Kugel des Entladungsgapparats ging. Zwischen beiden Armen wurden die später zu nennenden Halbleiter angebracht, welche die langsame Entladung der Batterie verursachten. Der zweite Haken des Multiplikatorisches wurde nun durch seinen Draht mit dem Haken, der den ableitenden Kupferstreifen trug, verbunden, und der Versuch auf eben die Weise angestellt, die sich oben bei den Versuchen über die Erwärmung beschrieben findet. Wir bezeichnen die

Ablenkung der Nadel mit  $e$ , welche durch die auf der Oberfläche  $s$  angehäuften Elektricitätsmenge  $q$  hervorgebracht wird. Ich versuchte die Verlangsamung der Entladung mittelst verschiedener Einschaltungen. Kugeln der Maassflasche 1".

*Versuch 1.* Zwischenleitung: Cylinder aus feuchtem Lindenholz 2" lang, 1" dick:

$s$	5.	10.	15.	20.
$q$	$e$	$e$	$e$	$e$
8	15°	7	3	
12		21	9	4

Die Elektricität ging zischend über. Ein leicht bewegliches Quadrantelektrometer, das mit dem Innern der Batterie in Verbindung stand, fiel sehr langsam. Residuum nach 2 Minuten schwach.

*Versuch 2.* Baumwollene Schnur, 13" lang, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet:

$s$	5.	10.	15.	20.	25.
$q$	$e$	$e$	$e$	$e$	$e$
8	F.	19	12	10	7,6

Entladung ohne Zischen. Elektrometer fällt sogleich. Residuum sehr schwach.

*Versuch 3.* Glasröhre I. 9" lang, 2",2 weit, mit concentrirter Salmiaklösung gefüllt:

$s$	5.	10.	15.	20.	25.
$q$	$e$	$e$	$e$	$e$	$e$
4	F.	11,5	7	6	4,5
8		F.			

Entladung ohne Zischen. Elektrometer fiel sogleich. Residuum sehr schwach. F. bedeutet, dass zwischen den Windungen ein kleiner Funke erschien, nach dem die

Nadel nur unbedeutend abwich. Die Anhäufung war für die Zwischenleitung zu stark.

*Versuch 4.* Röhre I mit destillirtem Wasser gefüllt:

s	5.	10.	15.	20.	25.
9	c	c	c	c	c
4	8,5	5	3,5		
8	20	15,5	10	7	5
12		26	19,5	16,5	10

*Versuch 5.* Glasröhre, 9" lang, 1" weit, mit destillirtem Wasser:

s	5.	10.	15.	20.	25.
9	c	c	c	c	c
4	9	5	3		
8	20	16	11,5	8	6
12		26	20	17,5	12

Bei den Versuchen 4 und 5 fiel das Elektrometer sogleich, dann ein kurzes Zischen. *c* ist Mittel aus vier Beobachtungen.

Eine Kritik dieser Versuche ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Es wird hier nicht die Wirkung einer Total-Entladung der angehäuften Elektrizität beobachtet, sondern die Summe der Wirkungen einer Menge Partial-Entladungen, deren Anzahl selbst mit dem Grade der elektrischen Anhäufung verschieden seyn muß. Man kann freilich eine jede Entladung, und also auch die im vorigen Abschnitte benutzte, als aus Partial-Entladungen bestehend ansehen; während aber dort die Zeit, in welcher die kleinste Ladung vollständig durch den dünnsten Platindraht geht, als verschwindend gegen *die* angenommen werden muß, welche die Bewegung der Flüssigkeit in der Thermometerröhre verlangt, findet hier ein merkliches Verhältniß zwischen der Dauer der Entladung und der Anzeige des messenden Instrumentes statt. In Versuch

sich 1 war das Elektrometer bei der größten Elongation der Nadel noch nicht zusammengefallen, und in den übrigen Versuchen, bei welchen dasselbe sogleich seine Divergenz verlor, deutete ein nachhaltiges Zischen, und das nach zwei Minuten noch immer sehr merkliche Residuum auf die Zeit, welche die vollständige Entladung verlangte. Die Bewegung der Nadeln, durch nach einander folgende Magnetisirungen der sie umgebenden Windungen veranlaßt, hängt von der Stärke der einzelnen Magnetisirung, aber zugleich von ihrer Wiederholung ab; die letzte kann die erste ersetzen, ja sogar im Resultate überbieten, wenn sie auf die schon bewegten Nadeln wirkt. Hiernach müssen in einzelnen Fällen, Masse und Magnetismus der Nadeln die Resultate wesentlich modificiren. Die Versuchsreihen 4 und 5 geben hierzu einen Beleg. Die Wassersäule von 1<sup>m</sup> Durchmesser brachte nämlich constant etwas größere Ablenkungen hervor, als die von 2<sup>m</sup>,2 Durchmesser, obgleich sie eine langsamere Entladung verursachen mußte. Auch Faraday fand bei Anwendung eines genähten Fadens die Ablenkungen etwas größer, als bei Anwendung einer genähten Schnur. Die größere Verzögerung der Entladung, die hier durch einen schlechteren Leiter verursacht wird, ist in diesem Falle also der Wirkung günstig; eine stärkere Ablenkung dürfte deshalb im Allgemeinen nicht unbedingt auf eine stärkere Magnetisirung des Schließungsdrabtes deuten. Nehmen wir hierzu die Unsicherheit, mit der von dem Ablenkungswinkel am Multiplicator auf die bewegende Kraft selbst geschlossen wird, so werden uns diese Versuche nicht als die geeignetsten erscheinen, die Frage über die Abhängigkeit der Magnetisirung des elektrischen Schließungsdrabtes von der elektrischen Anhäufung unbedingt zu erledigen. — Setzen wir diese Bedenken bei Seite, so ergibt sich aus den angeführten Versuchen Folgendes:

Die geeignetste Zwischenleitung geben die mit destillirtem Wasser gefüllten Röhren; das Holz ist zu schlecht,

die Salmiaklösung zu gut leitend, um bedeutende Variationen der Anhäufung zu gestatten, und die Schnur kann, ihrer veränderlichen Feuchte wegen, nur kurze Zeit zu vergleichenden Versuchen dienen. Die Magnetnadeln verlangen eine besondere Beachtung, man muß die Zeit ihrer Oscillationen öfters untersuchen, um sich von ihrem magnetischen Zustande zu unterrichten, der hier sehr großen Aenderungen ausgesetzt ist. Nur mit sehr harten Nadeln, die deshalb nicht sehr stark magnetisirt werden konnten, habe ich längere Zeit hindurch vergleichbare Resultate erlangen können. So sind mit ihnen und den Wasserrohren die Zahlen der vierten und fünften Tabelle nach drei Wochen wiederholt worden, mit Differenzen von höchstens 2 Graden.

Trotz des geringen Gewichts, das ich den absoluten Werthen der Ablenkungen beizulegen wünsche, halte ich es für bemerkenswerth, daß, mit Ausnahme der nicht herzurechnenden Reihe 1, bei jeder der übrigen Reihen die Größe  $\frac{e s}{q^2}$  sichtlich nach einem constanten Werthe hinstrebt. Diefs ist besonders in den ausgedehnteren Reihen 4 und 5 bemerkbar. Es scheint demnach, als ob präcisere in dieser Absicht angestellte Versuche sich innerhalb gewisser Gränzen durch die Formel:

$$f(e) = \lambda \frac{q^2}{s}$$

würden darstellen lassen, in welcher  $f(e)$  eine Function des Ablenkungswinkels, und  $\lambda$  eine von der Zwischenleitung abhängige Constante bezeichnet. Ich begnüge mich, aus den Versuchen die folgenden Resultate zu ziehen, welche den bisher geltenden Gesetzen widersprechen.

*Die Ablenkungen einer Magnetnadel durch den Draht, der eine elektrische Batterie langsam entladet, sind abhängig von der Oberfläche der Batterie, und zwar nehmen sie mit Zunahme derselben ab.*

*Die Ablenkungen wachsen mit zunehmender Elek-*



*tricitätsmenge, aber in einem gröfseren, als dem einfachen Verhältnisse.*

## II. Untersuchungen über die voltasche Elektricität; von Hrn. August de la Rive.

(Aus einem vom Hrn. Verfasser übersandten besonderen Abzuge der Abhandlung)<sup>1</sup>).

Die beiden ersten Theile meiner Abhandlung hatten den Zweck zu zeigen, dafs sie zur Erzeugung der Elektricität, sey sie im Zustande der *Strömung* oder der *Spannung*, immer einer *physischen, mechanischen* oder *chemischen* Action bedürfe. Ich suchte zu beweisen, dafs der blofse Contact zweier heterogenen Substanzen für sich allein keine Elektricitätsquelle seyn könne. Es bleibt mir jetzt noch übrig, die Theorie von der Entwicklung der Elektricität in der voltaschen Säule aufzustellen, da man diese Entwicklung für gewöhnlich dem Contact zugeschrieben hat.

Ehe ich indess dazu übergehe, will ich suchen einige Einwürfe zu beantworten, welche man gegen die von mir in den beiden ersten Theilen meiner Abhandlung gezogenen Schlüsse erhoben hat.

Entwicklung der Sätze, welche auf die Einwürfe gegen die rein chemische Theorie der voltaschen Säule als Antwort dienen.

Seit der Veröffentlichung der beiden ersten Theile meiner Abhandlung haben sich mehre Physiker mit Un-

1) Das Nachfolgende ist nur der dritte Abschnitt der Abhandlung, da die beiden ersten auszugsweise bereits früher in dies. Ann. Bd. XV. S. 98 und 122, und Bd. XXXVIII S. 506 mitgetheilt wurden. Dieser dritte Abschnitt wurde am 22. Juli 1834 in der Pariser Academie, und am 16. April 1835 in der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf vorgelesen. Seit der Zeit hat der Verfasser einige leichte Zusätze beigefügt. P.

tersuchungen über die voltasche Elektricität beschäftigt. Die Folgerungen, welche ich glaubte aus meinen Versuchen ziehen zu können, sind von Einigen bestritten, von Andern angenommen worden. Zu den Ersteren gehört Hr. Pfaff, welcher zu beweisen gesucht hat, daß der Contact zweier heterogenen Metalle Elektricität entwikkele, selbst wenn er in Mitteln stattfindet, welche weder auf das eine, noch auf das andere der beiden Metalle eine chemische Wirkung ausüben <sup>1</sup>). Vor allem hat Hr. Marianini beweisen wollen, daß die chemische Theorie der Säule unzulänglich und unvollständig sey, und die Vertheilung der Elektricität in diesem Apparate nur durch die voltasche Theorie gehörig erklärt werden könne <sup>2</sup>). Auch muß ich erinnern, daß Hr. Becquerel, ohne sich so stark wie die beiden eben genannten Physiker auszusprechen, die Aufgabe für nicht vollständig gelöst hielt, und auf einige Thatsachen hinwies, welche ihm der Idee, daß der bloße Contact für sich allein in keinem Fall eine Elektricitätsquelle sey, zu widersprechen schienen <sup>3</sup>). Endlich hat Hr. Peltier neuerlich der Pariser Academie der Wissenschaften einige Untersuchungen mitgetheilt, die ihm zu beweisen schienen, daß Zink in Berührung mit Kupfer eine merkliche Spannungs-Elektricität gebe, selbst wenn es durchaus keine Art von chemischer Einwirkung erleidet <sup>4</sup>). Dieser Physiker meint, man müsse bei der voltaschen Elektricität unterscheiden die Erzeugung der dynamischen Elektricität oder des elektrischen Stroms, welchen er ausschließlicly der chemischen Wirkung zuschreibt, von der Entwicklung der Spannungs-Elektricität; als deren alleinige Quelle er den Contact ansieht.

Durch die eben erwähnten Arbeiten, und durch noch

1) *Annal. de chim. et de phys.* T. *XLI* p. 236.

2) *Ibid.* T. *XLV* p. 113.

3) *Ibid.* T. *XLVI* p. 286 und T. *LX* p. 164.

4) *L'Institut*, 1835, No. 133.

andere derselben Art, mußte meine Aufmerksamkeit nothwendig stark erregt werden. Ich wiederholte die meisten Versuche der oben genannten Physiker, und fand sie richtig. Allein als ich sie mehr im Einzelnen untersuchte, überzeugte ich mich, daß sie den von mir aufgestellten Sätzen nicht zuwider sind, und zu keinen gültigen Schlüssen gegen meine Theorie führen können.

Ich beabsichtige nicht, die ganze Reihe von Thatsachen, die mich zu diesem Resultat geführt hat, hier zu wiederholen, sondern werde mich begnügen, die Sätze anzugeben, welche mir gegenwärtig scheinen die Entwicklung der Elektrizität in einer voltaschen Kette auf eine genügende Weise zu erklären, und werde dabei die gegen diese Sätze erhobenen Einwürfe zu beantworten suchen.

*Satz I. Wenn zwei heterogene, sich berührende Körper in ein Liquidum oder ein Gas gebracht sind, welches auf beide oder bloß auf eins von ihnen eine chemische Wirkung ausübt, so findet Elektrizitäts-Entwicklung statt.*

*Satz II. Wenn die beiden sich berührenden Körper abseits des Gases oder Liquidums, in welches sie gebracht sind, keine chemische Einwirkung erfahren, so findet keine Elektrizitäts-Entwicklung statt, wenigstens in dem Fall nicht, wo auch keine Wärmewirkung oder mechanische Wirkung stattfindet.*

*Satz III. Die durch die chemische Wirkung erregte Elektrizität hat keinesweges in allen Fällen und unter allen Gestalten eine der Lebhaftigkeit dieser chemischen Wirkung proportionale Intensität, vielmehr ändern vorzüglich zwei Umstände diese Intensität ab, nämlich die unmittelbare, mehr oder weniger beträchtliche Wiedervereinigung der beiden elektrischen Principien und die eigenthümliche Natur der die Elektrizität erregenden chemischen Wirkung.*

Ich werde mich nicht über den Satz verbreiten, daß

jede chemische Action von einer Elektrizitäts-Entwicklung begleitet ist, da er gegenwärtig allgemein aufgenommen wird, und überdies früher so ausführlich von mir auseinandergesetzt worden ist, daß es unnütz seyn würde, darauf zurückzukommen. Was man aber nicht oft genug wiederholen kann, ist, daß die schwächste chemische Action zur Entwicklung einer außerordentlich bedeutenden Menge von Elektrizität hinreicht, wovon man sich überzeugen kann, wenn man den Versuch unter Umständen macht, welche die Auffangung der Gesammtheit, oder wenigstens des größten Theils der entwickelten Elektrizität gestatten. Zu häufig hat man die entwickelte Elektrizität mit der wahrgenommenen verwechselt, und diese Bemerkung führt uns dahin, sogleich einige Worte über einen der, bei Aufstellung des dritten Satzes bezeichneten Umstände zu sagen.

Wenn eine Substanz, ein Metall z. B., in ein dasselbe angreifendes flüssiges oder gasiges Mittel eingetaucht wird, so entwickelt sich positive Elektrizität, die in das angreifende Mittel übergeht, und negative Elektrizität, die in dem angegriffenen Körper bleibt. Die beiden so getrennten Elektrizitäten streben, vermöge ihrer gegenseitigen Anziehung, sich wieder zu vereinigen, und diese unmittelbare Vereinigung geschieht desto vollständiger, je besser die angegriffene Substanz und das angreifende Mittel die Elektrizität leiten, und vor allem je leichter die Elektrizität von einem zum andern dieser Körper übergeht. Es folgt daraus, daß die elektrische Spannung, welche die beiden auf einander wirkenden Körper erlangen können, eine Gränze habe, die von der Natur dieser Körper abhängt. Diese Wiedervereinigung des natürlichen elektrischen Fluidums, welche dessen Zersetzung fast augenblicklich begleitet, scheint einigen Physikern, namentlich Hrn. P f a f f und Hrn. M a r i a n i n i, unzulässig; sie können nicht begreifen, daß die Ursache, welche die Trennung der beiden Elektrizitäten bewirkt, sich

auch zu gleicher Zeit deren unmittelbaren Neutralisation widersetze; indess ist, wie wir so eben auseinandersetzen, die mehr oder weniger vollständige Wiedervereinigung eine ganz natürliche Folge der Art, wie die Elektrizität bei chemischen Actionen entwickelt wird; und überdies ist sie noch mehr eine Folge der Thatsache, dass die durch diese Actionen erzeugte elektrische Spannung eine Gränze hat, die man sogleich erreicht. Wenn die beiden Elektrizitäten sich nicht wieder vereinigten, warum sollten sie nicht merkbar seyn, und was würde denn aus ihnen während der ganzen, mehr oder weniger langen Dauer einer chemischen Action, welche dieselben un-aufhörlich entwickeln muss? Ueberdies hat man directe Beweise von dieser unmittelbaren Wiedervereinigung in mehreren Erscheinungen, und namentlich, wie ich gezeigt habe, in der Zersetzung des Wassers und der reichlichen Entwicklung des Wasserstoffgases bei Eintauchung von Zink oder Eisen in verdünnte Schwefelsäure.

Es giebt ein sehr einfaches Mittel, zu zeigen, dass es diese Wiedervereinigung sey, welcher man die geringe Intensität der elektrischen Spannung in Fällen zuschreiben muss, wo dennoch die chemische Action sehr lebhaft ist. Gesetzt es handele sich um eine Flüssigkeit. Statt sie kalt auf ein Metall einwirken zu lassen, in welchem Fall man nur eine sehr schwache Spannung bekommt, schütte man einige Tropfen auf ein stark erhitztes Metall. Die Tropfen greifen die Oberfläche an; allein sie verdampfen sogleich, beladen mit ihrer positiven Elektrizität, welche, wenn die Flüssigkeit nicht verdampft, sondern mit dem Metall in Berührung geblieben wäre, die negative Elektrizität dieses Metalls neutralisirt hätte; während im Gegentheil diese, so befreit, in so großer Menge auftritt, dass sie ohne Condensator nachgewiesen werden kann, und sie selbst Funken zu erzeugen vermag.

Handle es sich nun um ein Gas. Wiewohl bei Ga-

sen, wegen unvollkommener Elektricitätsleitung derselben, die Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten viel weniger leicht geschieht, so findet sie theilweis doch immer an der Berührungsfläche statt. Um sie zu verhüten oder wenigstens zu schwächen, braucht man das Gas, statt dasselbe mit dem Körper, dessen Oberfläche es angreift, in Berührung zu lassen, nur in Bewegung zu setzen, z. B. durch eine isolirte Metallröhre zu leiten, auf welche es eine chemische Einwirkung auszuüben vermag. Diese beladet sich dann mit einer starken Dosis negativer Elektricität, und das Gas tritt an eine Platinröhre, durch welche man es hernach leitet, die positive Elektricität ab, welche es mit fortgenommen hat. Versuche, in ziemlich bedeutender Anzahl, gemacht mit verschiedenen Metallen und verschiedenen Gasen, haben mir sämmtlich analoge Resultate geliefert. Allein ich habe mich auch versichert, daß man, um recht deutliche Anzeigen von Elektricität zu erhalten, selbst bei einem strömenden Gase eine zu lebhaft chemische Action vermeiden müsse, weil sonst die unmittelbare Wiedervereinigung einen großen Theil der freien Elektricitäten verschwinden macht. Der Versuch ist mir immer gut gelungen, wenn ich ein Gemisch von Chlor und atmosphärischer Luft durch ein Rohr von dünnem Kupferblech streichen liefs. Man muß das Gas trocknen, und ihm die positive Elektricität, welche es immer von seiner Quelle her mit sich führt, mittelst Leitung durch eine mit dem Boden in Berührung gesetzte Platinröhre fortnehmen.

Man kann sich leicht überzeugen, daß die Elektricitäts-Erregung nicht von der Reibung des Gases gegen die Wände der Röhre herrührt; denn man erhält keine Anzeigen von Elektricität, wenn man sich eines Gases bedient, welches, wie Wasserstoff, Kohlensäure u. s. w., keine chemische Wirkung auf die Oberfläche der Metallröhre ausübt.

Anfang des Elmsende, bei dem ich eben verweilte, welche ich ~~in~~ ~~anderer~~ bezeichnet, auf welche man

bei der Elektricitäts-Erregung chemischer Actionen achten muß; dieß ist die besondere Natur dieser Actionen. Jede Verbindung und jede Zersetzung wird von einer Elektricitäts-Erregung begleitet; allein die Intensität der erregten Elektricität wird nicht alleinig von der Schnelligkeit der Verbindung oder Zersetzung, oder, anders gesagt, von der Lebhaftigkeit der chemischen Action bedingt, sondern auch von der Natur der Elemente, welche verbunden oder getrennt werden. So z. B. erregt ein Atom Zink bei der Verbindung mit einem Atom Sauerstoff eine intensivere Elektricität, als wenn es sich mit einem Atom Chlor verbindet. Auch erregt ein Atom Sauerstoff bei der Verbindung mit einem Atom Zink eine intensivere Elektricität, als bei der Verbindung mit einem Atom Kupfer. Darnach begreift man, wie eine solche chemische Action, obwohl dem Anscheine nach weniger lebhaft als eine andere, dennoch zur Erregung einer intensiveren Elektricität Veranlassung geben kann.

Ich will mich hier nicht weiter über diesen besonderen Punkt verbreiten, da ich ihn später entwickeln werde, und einiger Details schon in einem an Hrn. Arago gerichteten, und in das Januarheft der *Ann. de chim. et de phys.* von 1836 eingetückten Brief bekannt gemacht habe <sup>1)</sup>. Ich will nur bemerken, daß neue Untersuchungen, die ich seit meinem Schreiben an Hrn. Arago unternahm, die Richtigkeit der bereits damals erlangten Resultate bestätigt haben, nämlich: 1) daß die Intensität des elektrischen Stroms, erregt durch die Verbindung zweier Atome, in Beziehung steht zum Grade der Verwandtschaft, welche diese Atome vereinigt; 2) daß die elektrischen Ströme, welche aus verschiedenartigen chemischen Wirkungen entspringen, nicht bloß in dynamischer Intensität verschieden sind, sondern auch in Bezug auf einander recht verschiedene Eigenschaften besitzen.

Die beiden so eben bezeichneten Umstände, die au-

1) Siehe diese Annalen, Bd. XXXVII S. 225.

genblickliche Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten und der Einfluss der besonderen Natur der chemischen Action auf die Intensität der erzeugten Elektricität, erklären demnach sehr gut, wie die lebhaftesten chemischen Actionen nicht immer zu den intensivsten Elektricitätswirkungen Anlass geben, vor allem wenn es sich um Spannungs-Elektricität handelt, auf welche der erstere Umstand einen bedeutenden Einfluss ausübt. Man begreift demnach, warum ich diese beiden Umstände hervorhob; sie liefern eine vollkommen befriedigende Antwort auf einen der stärksten und häufigst wiederholten Einwürfe gegen die chemische Theorie. Man wird auch bemerken, dass ich sie nur unter dem letzteren Gesichtspunkt betrachtet habe, mir vorbehaltend, besonders was den letzteren betrifft, sie für sich auf eine vollständigere Weise zu behandeln.

Nachdem ich gezeigt, dass die bei den chemischen Actionen entwickelte Elektricität nicht nothwendig immer eine der Lebhaftigkeit dieser Actionen proportionale Intensität zu haben braucht, wollen wir noch einen Augenblick untersuchen, ob es möglich sey, durch bloßen Contact, ohne Mithülfe einer chemischen, calorischen oder mechanischen Action, elektrische Effecte zu erhalten.

Im zweiten Theile dieser Abhandlung habe ich eine Thatsache angeführt, welche ich nicht genug hervorheben kann, denn sie erklärt die Elektricitäts-Erregung in einem der Fälle, wo man diese dem Contact zugeschrieben hat. Diese, leicht zu bestätigende Thatsache, ist: die Schnelligkeit, mit welcher die meisten Metalle auf der Oberfläche anlaufen, wenn man sie der, anscheinend auch noch so trocknen Luft aussetzt. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur eine Metallfläche, welche wohl polirt war, nach einigen Tagen abzuschaben, und diese frisch abgeschabte Stelle mit dem Uebrigen zu vergleichen; die Bildung einer leichten Oxydhaut ist dann augenscheinlich. Man kann das Daseyn dieser Haut auch



durch die Elektricität nachweisen, welche die Oberflächen oxydirbarer Metalle beim Reiben mit einem fremden Körper annehmen. Diefs habe ich im zweiten Theile meiner Abhandlung gezeigt <sup>1)</sup>. Es ist sehr schwierig, sich gegen diese chemische Action zu schützen, besonders bei sehr oxydirbaren Metallen, wie das Zink; selbst im Vacuo und den best getrockneten Gasen überzieht sich die Oberfläche dieser Metalle nach einigen Tagen mit Spuren von Oxydation. Eine dünne Firnissschicht reicht nicht hin, diese Oxydation zu verhindern; die Wirkung scheint sich durch die Poren zu verpflanzen, welche der Alkohol beim Verdampfen in einer solchen Schicht zurückläßt. Diesem Umstand, glaube ich, muß man die Elektricität zuschreiben, welche Hrn. Becquerel und später Hrn. Peltier zu entwickeln gelang, als sie mit Schellackfirnis überzogene Zinkplatten anwandten. Wirklich habe ich mich versichert, daß, so wie man der Firnissschicht nach und nach eine gröfsere Dicke giebt, auch die Anzeigen von Elektricität stufenweis schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Um diefs letztere negative Resultat zu erlangen, mußte die Firnissschicht so dick seyn, daß der Zutritt der Luft zur Metallfläche unmöglich war. Ich erwähne dieser Thatsache, weil einige Physiker, namentlich Hr. Becquerel, geglaubt haben, ich hätte auf beiden Seiten der von mir angewandten und zum Condensator gehörenden Zinkplatte stufenweise die Firnissschicht verstärkt, und weil sie den von mir beobachteten Unterschied in der Intensität der Effecte einer Abnahme der condensirenden Kraft des Apparates zugeschrieben. Allein es war nur die äußere, alleinig mit der Luft in Berührung stehende Seite der Platte, auf welcher ich die Firnissschicht verstärkte; die innere, auf der andern Platte des Condensators liegende Seite war mit einer außerordentlich dünnen Firnissschicht überzogen, an welcher ich nichts änderte. Der erwähnte Ein-

1) S. Annal. Bd. XXXVII S. 506.

wurf, der gegründet gewesen wäre, wenn ich auf der unteren Fläche die Firnißschicht verstärkt hätte, verschwindet also, da an dieser Schicht durchaus nichts geändert wurde.

Allein wenn man annimmt, daß eine chemische Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder irgend eines andern Gases auf die Metallfläche stattfindet, selbst in Fällen, wo man gesucht hat sich gegen dieselbe zu schützen, kann man fragen, wie diese Wirkung, welche in solchen Fällen, wenn sie existirt, wenigstens sehr langsam und sehr schwach ist, fast augenblickliche elektrische Wirkungen hervorrufen könne.

Um diesem Einwurf zu begegnen, muß bemerkt werden, daß die Elektrizitätsanzeigen immer sehr schwach sind, weil man zu ihrer Auffindung einen Condensator gebraucht. Ueberdies darf man nicht vergessen, daß die chemischen Actionen, besonders die Oxydation, eine ungeheuer intensive Elektrizität entwickeln. Nach einer auf positive Data gestützten Rechnung des Hrn. Faraday wird durch die Oxydation eines einzigen Grans Zink mehr Elektrizität entwickelt, als durch den stärksten Blitzschlag. Ueberdies wird bei der Wirkung eines Gases, vor allem eines trocknen Gases, durch die fast gänzliche Abwesenheit einer augenblicklichen Wiedervereinigung der beiden Flüssigkeiten die schwächste Dosis Elektrizität merklich. Endlich lehrt die Beobachtung, daß die Elektrizitäts-Erregung, welche die fast un wahrnehmbare chemische Wirkung eines trocknen Gases auf die Metallfläche begleitet, nicht immer augenblicklich ist, sondern daß oft eine mehr oder weniger lange Zeit erfordert wird, damit der Condensator sich lade.

Diese beiden letzten Bemerkungen erklären auch die Elektrizitäts-Erregung, welche Hr. Becquerel erhielt, als er eine einfache Kette, entweder von Platin und Gold, oder von Platin und Manganhyperoxyd, in sehr reines

Wasser tauchte <sup>1)</sup>). Der durch diese Kette erregte augenblickliche Strom, dessen Daseyn er nur mittelst eines sehr empfindlichen Galvanometers entdecken konnte, wurde nur erregt, sobald die die Kette bildenden Substanzen, ohne Communication unter sich, fünf oder sechs Minuten lang in das Wasser getaucht geblieben waren. Die sehr schwache chemische Wirkung des Wassers, sey es auf Gold oder Manganhyperoxyd, konnte einen wahrnehmbaren elektrischen Effect nur nachdem sie eine gewisse Zeit gedauert hatte hervorbringen, und die unvollkommene Leitungsfähigkeit des Wassers erlaubte die Anhäufung der entwickelten kleinen Menge von Elektrizität, indem sie die augenblickliche Wiedervereinigung der beiden elektrischen Flüssigkeiten verhinderte. Die etwas beträchtlichere Intensität des vom Manganhyperoxyd erzeugten Stroms rührte her entweder davon, daß die unvollkommene Leitungsfähigkeit dieses Minerals die des Wassers zur Verbinderung der augenblicklichen Wiedervereinigung unterstützte, oder daß die Wirkung des Wassers auf das Manganhyperoxyd etwas stärker war, als auf das Gold.

Die obige Erklärung ist die einzige, welche man von den von Hrn. Becquerel beobachteten Thatsachen geben kann; denn nach der Contacttheorie hätte die Elektrizitätserzeugung augenblicklich seyn müssen. Zwar beruht diese Erklärung auf der Voraussetzung, daß das Wasser sowohl auf Gold als auf Manganhyperoxyd eine chemische Wirkung ausübe; eine Wirkung, die zwar nur außerordentlich schwach seyn kann, da sie nur fast un wahrnehmbare Ströme giebt, und die also eine ziemlich lange Zeit anhalten muß, um einen Strom entwickeln zu können. Ist es nun ungereimt, das Daseyn einer solchen Wirkung anzunehmen? Mir scheint, nein. Denn was das Gold betrifft, so bemerkt man wirklich, daß das

1) *Ann. de chim. et de phys. T. LX p. 164.*

Wasser immer Luft, und folglich Sauerstoff enthält, und dafs das Gold, wenn man es, frisch geputzt, einige Zeit entweder an der Luft oder in Wasser liegen läfst, immer schwach angelaufen erscheint. Was das Manganhyperoxyd anlangt, so kann man sich von der Wirkung des Wassers auf dasselbe sowohl durch die Bildung eines Hydrats als durch die Desoxydation überzeugen. Sogar die Feuchtigkeit der Hand reicht hin zu einem solchen Effect, und dies erklärt, wie Platin und Manganhyperoxyd durch ihren Contact Spannungs-Elektricität erregen, obwohl keins dieser beiden Substanzen eine chemische Einwirkung von Seiten der umgebenden Mittel erleidet. Ein Beweis, dafs der Contact nichts zu schaffen habe mit dieser Erscheinung, ist auch dies, dafs man den Condensator mit positiver Elektricität laden kann, wenn man das Manganhyperoxyd auf eine dünne Holztafel oder ein blofses Papierblatt legt, und es mit dem feuchten Finger oder einer schwach sauren Lösung berührt. Wenn der angegriffene Körper, welcher hier das Manganhyperoxyd ist, in diesem Fall positive Elektricität annimmt und dem angegriffenen Körper negative giebt, so geschieht dies, weil das Manganhyperoxyd bei dieser chemischen Action die Rolle der Säure gegen Wasser spielt, und weil, sobald das Wasser gesäuert ist, die Desoxydation des Hyperoxyds die entgegengesetzte Elektricität giebt wie die Oxydation. Für jetzt will ich den Zusammenhang zwischen der Natur der chemischen Actionen und der von ihnen entwickelten Elektricität nicht weiter untersuchen, da mich dies von dem Hauptgegenstande dieser Abhandlung, nämlich von dem Nachweis der Nothwendigkeit einer chemischen Action, in Ermanglung einer anderen, damit der Contact heterogener Körper eine Elektricitätsquelle werde, zu sehr entfernen würde.

Ebe ich zu der eigentlichen Theorie der voltaschen Säule übergehe, mufs ich noch für einen Augenblick auf den Satz zurückkommen, dafs wenn von zwei in Berüh-

rung stehenden Körpern keiner eine chemische Einwirkung erleidet, auch keine Elektrizitäts-Erregung stattfindet. Schon in den beiden ersten Theilen meiner Abhandlung habe ich mehre Thatsachen zur Stütze dieser Behauptung aufgestellt. Es ist darunter eine, deren Richtigkeit Hr. Marianini in Zweifel gezogen hat, nämlich die Abwesenheit eines jeden elektrischen Stroms bei einer in Salpetersäure getauchten Kette von Gold und Platin. Ich weiß mir die Entstehung eines elektrischen Stroms, welche Hr. Marianini in diesem Fall beobachtet hat, nur durch die Annahme zu erklären, daß er nicht ganz reine Substanzen anwandte; vielleicht war es ihm in Venedig, so nahe am Meer, besonders schwierig, sich eine von Chlorwasserstoffsäure ganz freie Salpetersäure zu verschaffen; eben so ist es nicht ganz leicht das Gold ganz frei von jeder Beimengung zu erhalten, und es bedarf nur einer geringen Unreinheit des Goldes oder der Salpetersäure, um einen elektrischen Strom zu bekommen. Was mich betrifft, so habe ich den Versuch mit allen möglichen Vorsichtsmaßregeln wiederholt, und dabei immer negative Resultate erhalten. Ich füge noch hinzu, daß ich diesen Versuch zuerst im J. 1828 bei Hrn. Lebaillif machte, mit den empfindlichen Apparaten und vollkommen reinen Substanzen, welche dieser eifrige Liebhaber der Wissenschaften besaß. Ich bemerke noch, daß dieser Versuch auch zu gleicher Zeit Hrn. Becquerel ein analoges Resultat lieferte, indem derselbe bei dieser Gelegenheit zeigte, daß Gold und Platin bei ihrer Berührung in der Luft eben so wenig eine Spannungs-Elektrizität entwickeln.

Hier noch eine derartige Thatsache, welche auf eine Beobachtung des Hrn. Payen gegründet ist, nämlich, daß eine wohl von Luft befreite Alkali-Lösung eine gut polirte Eisenplatte nicht angreift.

In eine mit Kalilauge gefüllte Flasche tauchte ich zwei Eisenplatten, die sowohl im Grade der Politur ihrer

Oberfläche als in ihren Dimensionen vollkommen ähnlich waren; die eine war für sich, die andere mit einem ihrer Enden metallisch befestigt an eine Platinplatte, welche in dieselbe Flüssigkeit tauchte. Die beiden Eisenplatten waren durch den die Flasche verschließenden Kork geschoben, so daß ihr oberes Ende der Luft ausgesetzt war. Der in die Flüssigkeit eingetauchte Theil beider Platten blieb vollkommen unangegriffen; nach drei Jahren hatte ihre Oberfläche nichts an Politur verloren, und man konnte daran durchaus keine Spur von-Oxydation entdecken. In dieser Beziehung gab es keinen Unterschied zwischen beiden. Und dennoch hätte die eine, wegen ihres Contacts mit dem Platin, nach der voltaschen Theorie außerordentlich positiv werden und folglich sich oxydiren müssen, zumal die Kalilauge ein guter Elektricitätsleiter ist. Es ist unnöthig zu sagen, daß diese Platin-Eisen-Kette keinen Strom am Galvanometer zeigte. Allein der in dem Kork steckende und herausragende Theil der Eisenplatte war mit einer sehr dicken Oxydschicht bedeckt; die isolirte Eisenplatte war auch oxydirt, aber in weit geringerem Grade. Hienach ist klar, daß zum Auftreten eines elektrischen Stroms eine beginnende Oxydation erforderlich ist. Der durch diese Oxydation erzeugte Strom zersetzt das Wasser, und bedingt dadurch eine stärkere Oxydation des sogenannten positiven Metalls, und diese Oxydation, die anfangs Wirkung war, wird darauf Ursache des Stroms. In dem vorstehenden Versuch verrichtete das aus der inneren Lösung verdampfte und den Kork befeuchtende Wasser, da es mit vieler Luft gemengt war, zugleich die Dienste des angreifenden und des leitenden Körpers.

Ich habe Gelegenheit gehabt zu London eine Beobachtung zu machen, welche zur Stütze der vorstehenden dient. Bekanntlich sind in dieser Stadt alle Häuser mit eisernen Gittern umgeben, deren Stäbe mittelst Blei in dem Stein befestigt sind. Diese Stäbe, obwohl ein bis  
zwei

zwei Zoll im Durchmesser haltend, sind nun fast überall, besonders in den räucherigsten Stadtvierteln, gegen ihr unteres Ende hin, dermaßen abgefressen, daß sie daselbst nur die Dicke eines Drahts haben, und deshalb ziemlich oft erneut werden müssen. Dieser Uebelstand, den man anderswo, wenigstens nicht in dem Maße wahrnimmt, kann nur davon hergeleitet werden, daß das Regenwasser in London von den schwefeligen Dämpfen, mit welchen die Verbrennung der Steinkohlen die Atmosphäre erfüllt, schwach sauer ist, und daher chemisch auf das Eisen wirkt. Der Contact dieses Metalls mit dem weniger angreifbaren Blei erlaubt das Auftreten eines Stroms, woraus eine schnelle Oxydation und endlich die Zerstörung des Stabes erfolgt. Der bloße Contact, ohne chemische Action, reicht nicht hin, um diesen Effect zu bewirken, weil man ihn nicht an andern Orten beobachtet, wo dieselben Umstände herrschen, ausgenommen die Säure des Regenwassers, aus welcher die Wirkung auf das Metall entspringt, die zwar auch mit gewöhnlichem Regenwasser erfolgen kann, aber in unendlich geringem Grade.

Es könnte scheinen, als widerspräche eine Beobachtung von Hrn. Faraday dem Satze, daß, bei dieser Complication von Ursachen und Wirkungen, die chemische Action die erste Quelle der in einer voltaschen Kette entwickelten Elektrizität sey, und nicht umgekehrt die aus dem Contact der Elemente einer Kette entspringende Elektrizität die erste Quelle der chemischen Action. Die Beobachtung, auf welche ich anspiele, ist die, daß amalgamirtes Zink, wenn man dasselbe, statt des gewöhnlichen Zinks, zur Bildung einer Kette mit Platin anwendet und in gesäuertes Wasser taucht, von diesem nicht eher angegriffen wird, als bis man es mit dem Platin in Berührung setzt. Es scheint also, als sey hier der Contact die Quelle der Elektrizität, welche ihrerseits die Ursache der lebhaften chemischen Einwirkung auf das

Zink ist. Indefs lehrt uns eine Beobachtung des Hrn. Daniell <sup>1)</sup>, daß amalgamirtes Zink im Moment des Eintauchens in gesäuertes Wasser allerdings angegriffen wird, selbst wenn es isolirt ist, daß aber seine Oberfläche sich augenblicklich mit einer bedeutenden Menge von Gasblasen bedeckt, die mit vieler Kraft am Quecksilber des Amalgames haften bleiben, und so den Fortgang der chemischen verhindern.

Im Augenblick, wo man, das Platin mit dem amalgamirten Zink in metallische Berührung setzend, dem aus der chemischen Einwirkung auf das Zink entspringenden Strom eine neue Richtung giebt, wird das Wasserstoffgas durch diesen Strom fortgeführt und auf das Platin abgesetzt; es verläßt somit die Zinkfläche, welche nun abermals lebhaft von der Flüssigkeit angegriffen werden kann. Es leidet keinen Zweifel, daß der Strom, indem er den flüssigen Leiter, den er durchwandert, zersetzt, und den Sauerstoff zum Zink überführt, seinerseits die chemische Einwirkung auf das Zink, und folglich die Intensität der entwickelten Elektrizität erhöht. Allein wichtig ist festzustellen, was mir in aller Strenge erwiesen scheint, daß der erste Ursprung des Stroms in einer chemischen Action liegt, und daß ohne diese Action, wie schwach sie auch sey, bei Abwesenheit aller übrigen Actionen keine Entwicklung von Elektrizität stattfindet.

... Ich sage hier nichts über die Erscheinungen, welche Hr. Pelletier unter dem Namen: *puissance relative des métaux pour coércer l'électricité* beschrieben hat <sup>2)</sup>. Obwohl er glaubt, daraus Resultate zu Gunsten der Contacttheorie ziehen zu können, so werde ich sie nicht erörtern, weil sie mir von einer ganz anderen Ordnung zu seyn scheinen. Wirklich bedient sich der Verfasser, außer den in Contact gesetzten Metallplatten, noch einer

1) *Biblioth. universelle, Mars 1836, T. II p. 167.*

2) *L'Institut, 1835, No. 136.*



anderen Elektrizitätsquelle, und er zeigt, daß die Metalle, je nach ihrer Natur, die eine Elektrizität in Vorzug vor der andern bewahren. Dies beweist nicht, daß die Metalle sie erzeugen können, sondern nur, daß sie verschieden sind in dem Vermögen, die eine oder die andere Elektrizität durchzulassen oder zu bewahren, eine Thatsache, die ich schon im zweiten Theile dieser Abhandlung anzuführen Gelegenheit hatte.

#### Theorie der voltaschen Säule.

Nach Auseinandersetzung der Grundsätze, welche mir die Entwicklung der Elektrizität in einer einfachen Kette zu erklären scheinen, bleibt mir noch zu zeigen, daß dieselben Grundsätze auch von dem Vorgang in einem Verein aus mehren Ketten, d. h. in einer voltaschen Säule, auf genügende Weise Rechenschaft geben. Schon i. J. 1828 habe ich angezeigt <sup>1)</sup>, wie ich mir die Vertheilung der Elektrizität in der Säule denke; fernere Untersuchungen haben mir erlaubt, der Erklärung, die ich hier darbiere, eine sicherere Grundlage und eine größere Genauigkeit zu geben.

Betrachten wir eine in Thätigkeit befindliche Säule. Man kann annehmen, daß die Glieder (*couples*), aus welchen sie zusammengesetzt ist, einander in allen Beziehungen so ähnlich sind, daß die in jedem derselben entwickelte freie Elektrizität eine gleiche Intensität besitzt. Es kann aber auch geschehen, daß einige dieser Glieder mehr oder weniger kräftig sind als andere, und diese Ungleichheit kann entspringen entweder aus einer Verschiedenheit der chemischen Action, oder aus einer größeren oder geringeren Leichtigkeit in der augenblicklichen Wiedervereinigung der beiden elektrischen Flüssigkeiten, oder aus irgend sonst einem Umstand. Der zweite Fall ist der einzige physisch mögliche; denn selbst, wenn man zur Bildung der Glieder die nämlichen Me-

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXXIX p. 297. (Ann. Bd. XV S. 98.)

alle, die nämliche Oberfläche, die nämliche Flüssigkeit anwendete, würde es unmöglich seyn, eine mathematische Gleichheit in der Intensität der einzeln von jedem Gliede entwickelten Elektricität zu erreichen. Diese mathematische Gleichheit ist also nur eine Gränze, der man sich zwar nähern kann, wenn man die Platten, aus welchen die Glieder bestehen, in allen Beziehungen möglichst ähnlich macht, die man aber niemals vollständig erreichen wird.

Untersuchen wir nun folgeweise den Vorgang in beiden Fällen.

Es sey in einer Säule von beliebig vielen, einander vollkommen gleichen Plattenpaaren, *b* ein *Zink-Kupfer-Paar*, auf's Gerathewohl aus der Säule genommen, und so gestellt, daß sein Zink in dieselbe Flüssigkeit tauche, wie das Kupfer des ihm vorangehenden Paares *a*, und sein Kupfer in dieselbe Flüssigkeit wie das Zink des ihm folgenden Paares *c*. Die chemische Action entwickelt in dem Paare *b* eine gewisse Menge Elektricität; ein mehr oder weniger großer Antheil der beiden getrennten elektrischen Flüssigkeiten neutralisirt sich augenblicklich wieder, während ein anderer frei bleibt. Was für Ursachen es nun auch seyen, welche das Verhältniß zwischen dem sogleich sich wieder vereinigenden und dem freibleibenden alleinig wahrnehmbaren Antheil abändern, so muß doch dieß Verhältniß das nämliche in allen Plattenpaaren seyn, weil sie alle vollkommen ähnlich sind.

Die positive Elektricität von *b*, hineingeführt durch die chemische Action in die Flüssigkeit, in welche das Kupfer von *a* getaucht ist, neutralisirt hierauf die negative Elektricität dieses letzteren Paares, die ihr vollkommen gleich ist und aus der chemischen Action der Flüssigkeit auf das Zink von *a* entspringt.

Eben so neutralisirt die negative Elektricität von *b*, welche durch die chemische Action in das Zink geführt wird, und sich in dem mit diesem Zink verbundenen Kupfer ausbreitet, die positive Elektricität von *c*, welche ihr ebenfalls vollkommen gleich ist, und aus der chemischen

Action entspringt, welche auf das Zink von *c* die nämliche Flüssigkeit ausübt, in welche das Kupfer von *a* getaucht ist. Es bleibt also ein Ueberschuss von freier positiver Elektrizität in der Flüssigkeit, in welche das Zink von *a* getaucht ist, und ein vollkommen gleicher Ueberschuss von freier negativer Elektrizität auf dem Kupfer von *c*, und folglich in der Flüssigkeit, in welche *c* getaucht ist. Allein diese freien Ueberschüsse werden neutralisirt durch die gleichen und entgegengesetzten Elektrizitäten der folgenden Plattenpaare, von denen dasselbe gilt, was so eben von den Plattenpaaren *b*, *a* und *c* gesagt ist. Es erfolgt also ein Ueberschuss von freier positiver Elektrizität an dem nach Seite von *a* hin liegenden Ende der Säule, und ein genau gleicher von negativer Elektrizität an dem nach Seite von *c* hin liegenden Ende. Vereinigt man diese beiden Enden durch einen Leiter, so neutralisiren sich beide Ueberschüsse von freier Elektrizität und bilden einen Strom. Die Intensität dieses Stroms muss, wie auch die Erfahrung lehrt, vollkommen gleich seyn der des Stroms, welcher sich in der Säule selbst zwischen allen Plattenpaaren einstellt, und, wie wir eben gezeigt, aus der ununterbrochenen Neutralisation ihrer entgegengesetzten und gleichen Elektrizitäten entspringt.

Bevor wir die Umstände prüfen, welche auf die Intensität des durch eine Säule entwickelten Stroms, und auf den Grad von elektrischer Spannung, welche ihre beiden Pole bei Isolirung annehmen, von Einfluss seyn können, wollen wir uns mit dem Fall beschäftigen, wo die Menge der von jedem Plattenpaare erregten freien Elektrizität nicht mathematisch gleich ist. Diese Unterschiede können herrühren entweder davon, dass die chemische Action der Flüssigkeit auf die Elemente der Plattenpaare nicht gleicher Natur ist, oder dass diese Action nicht gleichen Grad von Lebhaftigkeit oder Ausdehnung besitzt, oder dass die augenblickliche Wiedervereinigung der beiden elektrischen Flüssigkeiten nicht auf allen angegriffenen Flächen mit gleicher Leichtigkeit geschieht.

In einer aus homogenen Plattenpaaren gebildeten Säule zeigen sich diese Umstände alle mehr oder weniger, wegen der Unmöglichkeit der Erreichung einer absoluten Identität; allein man kann diese Umstände noch hervortretender machen, wenn man eine Säule zusammensetzt, bei der die Platten der Paare in Natur und Größe verschieden sind, oder bei der die Flüssigkeit nicht zwischen jedem Plattenpaare dieselbe ist.

Wenn man mehre Glieder (*couples*), von denen jedes für sich eine andere Menge Elektrizität entwickelt, in zweckmäßiger Ordnung zu einer Säule an einander reiht, so findet man, daß der elektrische Strom, welcher jedes von ihnen durchwandert, wenn sie Theile eines einzigen Bogens ausmachen, mathematisch von gleicher Intensität ist, und daß diese Intensität gleich ist desjenigen Stroms, welcher durch den die beiden Pole vereinigenden Leiter geht. Um dieses wichtige Resultat festzustellen, muß man, statt die beiden Metalle eines jeden Paares, z. B. Zink und Kupfer, zusammen zu löthen, an jedes derselben einen unabhängigen Leiter befestigen. Mit Hülfe dieser beiden Leiter kann man die beiden Metalle eines Paares in metallische Verbindung setzen, und zwar durch einen der beiden Drähte eines Doppel-Galvanometers, dessen zweiter Draht dem Strom eines anderen Plattenpaares der nämlichen Säule zur Leitung dient oder die beiden Pole der Säule verbindet. Man muß die beiden Ströme in entgegengesetzter Richtung durch die beiden Drähte leiten, so daß, wenn sie vollkommen gleich sind, keine Wirkung auf die Nadel erfolgt. Nun erfolgt aber beständig durchaus keine Wirkung, wie groß auch der Unterschied seyn mag, der in dieser Beziehung zwischen den so geprüften Plattenpaaren stattfindet; die Wirkung ist auch Null, wenn man den Strom irgend eines Paares dem entgegensetzt, welcher aus der Vereinigung der beiden Pole der Säule entspringt.

Diese Gleichheit zwischen allen partiellen Strömen und dem gesammten Strom ist leicht zu erklären. Ge-  
 setzt man nehme das schwächste Paar; sey dieses  $b$ . Die  
 von  $b$  entwickelte positive Elektrizität wird nicht alle ne-  
 gative von  $a$  neutralisiren können; es bleibt also in dem  
 Kupfer von  $a$  ein Ueberschufs von negativer Elektri-  
 cität, welche durch Neutralisation eine gleiche Menge  
 von positiver zurückhält. Daraus folgt, das  $a$ , obgleich  
 stärker als  $b$ , nicht mehr positive Elektrizität in Freiheit  
 setzen kann als  $b$ . Eben so wird die negative Elektri-  
 cität von  $b$  nur einen Theil der positiven von  $c$  neutrali-  
 siren können. Der Rest dieser positiven Elektrizität wird  
 einen gleichen Theil der negativen desselben Paares neu-  
 tralisiren; und folglich wird  $c$  nicht mehr als eine glei-  
 che Quantität an negativer Elektrizität wie  $b$  in Freiheit  
 setzen können. Dieselbe Schlussfolge gilt für alle fol-  
 genden Plattenpaare. Mithin sind, wie in dem vorher-  
 gehenden Fall, die sämmtlichen Mengen freier Elektri-  
 cität in jedem Paare gleich, die Paare mögen gleiche Stärke  
 haben oder nicht, und der physische Fall wird sonach  
 auf den mathematischen zurückgeführt seyn, übereinstim-  
 mend mit der Erfahrung.

Wir haben im Obigen vorausgesetzt, das das Paar,  
 dessen freie Elektrizität den elektrischen Zustand aller  
 übrigen bedingt, das schwächste sey. Hienach müste in  
 einer Säule aus irgend einer Anzahl ungleich starker Plat-  
 tenpaare der Strom eines jeden Paares, und folglich auch  
 der der ganzen Säule gleiche Intensität haben mit dem  
 Strom des schwächsten Paares. Nun lehrt zwar die Er-  
 fahrung, das wenn man in eine aus starken Paaren be-  
 stehende Säule ein schwaches einschaltet, sogleich eine  
 sehr merkliche Abnahme in der Intensität des Stroms der  
 Säule erfolgt; allein diese Schwächung geht niemals so  
 weit, das dieser Strom demjenigen gleich käme; welchen  
 das eingeschaltete Paar für sich entwickelt haben würde.  
 Dies Resultat ist leicht zu begreifen; wenn das schwäch-

ste Paar allein ist, streben die beiden durch die chemische Action getrennten elektrischen Flüssigkeiten sich unmittelbar in grösserem Verhältniß zu vereinen, als wenn dieß Paar zwischen zwei andere gestellt ist, von denen eins sich seiner positiven Elektricität bemächtigt, und das andere seiner negativen. Der Strom überdieß, welcher in der das oxydirbare Element des Paares enthaltenden Flüssigkeit auftritt, erleichtert, indem er die Flüssigkeit zersetzt, die Oxydation dieses Elements, und vermehrt folglich die Menge der entwickelten Elektricität. Aus allen diesen Gründen wird das nämliche Paar, welches, für sich, einen sehr schwachen Strom gab, bei Verbindung mit anderen kräftigeren Paaren, im Stande einen stärkeren Strom zu entwickeln. Endlich kann ein Paar so schwach seyn, daß man es nur als einen metallischen Leiter betrachten darf, eingeschaltet in die Flüssigkeit, welche die entgegengesetzte Elemente der beiden Paare, zwischen welche es gestellt ist, vereinigt. In diesem Fall hat seine Einschaltung keinen anderen Einfluß als den, welcher aus der Dazwischensetzung homogener Metallplatten in eine Flüssigkeit, d. h. aus einer Aenderung des Leitvermögens der Flüssigkeit entspringt. Dieser Einfluß bewirkt bei jedem der Paare, welche durch die weniger leitend gewordene Flüssigkeit getrennt sind, eine Abnahme in der Menge freier Elektricität; denn da die entgegengesetzten Elektricitäten dieser Paare sich, wegen des unvollkommenen Leitungsvermögens der eingeschobenen Flüssigkeit, nicht in so großer Menge vereinigen und neutralisiren können, so wird ein größerer Antheil der eignen Elektricitäten dieser Paare unmittelbar wieder verbunden und ein weniger großer also frei. Leicht kann man sich in jedem besonderen Fall überzeugen, ob man der eben bezeichneten Ursache die beobachtete Wirkung zuschreiben muß; man braucht nur das eingeschobene schwächere Paar umzudrehen, so daß seine Elemente entgegengesetzte Richtung haben wie anfänglich. Wenn

die Intensitäts-Verringerung, die der Strom der Säule durch Einführung dieses neuen Paares erleidet, gleich ist, in welche Richtung auch dessen Elemente gebracht seyn mögen, so leuchtet ein, daß das eingeschobene Paar keine andere Wirkung hat, als eine Verringerung des Leitvermögens der Flüssigkeit, welche zuvor die entgegengesetzten Elemente der beiden Paare vereinigte, zwischen welche das neue eingeschaltet ward.

Dem eben besprochenen Umstande muß man die merkliche Abnahme zuschreiben, welche Hr. Marianini in der Intensität des Stroms einer Säule beobachtet, als er zwischen seine Platten eine mehr oder weniger große Anzahl unthätiger Platten, d. h. homogener Metallplatten, einschaltete. In diesem Fall muß man die unthätigen Platten nur als Diaphragmen betrachten, deren Wirkung dahin geht, die Flüssigkeit, welche die entgegengesetzten Elemente der beiden thätigen Paare, zwischen welche die ersteren eingeschaltet sind, vereinigt, in mehre Zellen zu theilen, dadurch das Leitvermögen der Flüssigkeit zu schwächen, und folglich die Menge der freien Elektrizität auf jedem der beiden thätigen Paare, mithin die Intensität des Stroms der ganzen Säule zu schwächen. Auf gleiche Weise kann man die Verringerung erklären, welche die Intensität des Stroms einer Säule durch Einschaltung mehrerer gegen die übrigen verkehrt gestellter Paare erleidet; die freien Elektrizitätsmengen der benachbarten Paare werden dadurch noch mehr geschwächt, als durch einfache homogene Platten. Dies ist leicht zu begreifen, wenn man sich die Mühe giebt, den Vorgang in diesem Fall zu zergliedern, und wenn man insbesondere erwägt, daß die entgegengesetzten Elektrizitäten auf jedem der benachbarten Paare desto mehr Bestreben haben, sich auf den angegriffenen Flächen wieder zu vereinigen, als sie von denen gleicher Art, welche die umgekehrten Platten entwickeln, abgestoßen, statt angezogen werden.

Verlassen wir indessen diese Details, die uns

weit führen würden, und sehen wir, wie sich, nach der eben aufgestellten Theorie, die Intensitätsvariationen erklären lassen, welche die verschiedenen Effecte der Säule erleiden, je nachdem sie aus einer mehr oder weniger grossen Zahl von Elementen erbaut ist, und diese Elemente mehr oder weniger Oberfläche haben.

**Beschreibung der Apparate, welche zur Messung der Effecte der Säule bestimmt sind.**

Die Kraft einer voltaschen Säule kann man nicht anders beurtheilen, als mittelst der Intensität der verschiedenen Effecte, welche sie zu bewirken im Stande ist; allein die Erfahrung lehrt, dafs die Beobachtung dieser verschiedenen Effecte keineswegs hinsichtlich der Ursachen, welche die Kraft einer Säule erhöhen oder schwächen können, zu gleichen Folgerungen führt. Es kommt also darauf an, die Umstände, welche bei jeder Klasse von Effecten auf die Stärke einwirken, mit welcher die Säule sie hervorbringt, gesondert zu studiren, um zu sehen, ob die Theorie dieselben auf eine genügende Weise erklären könne.

Zum Behufe dieser Prüfung habe ich so genaue und so empfindliche Apparate angewandt, als ich mir nur verschaffen konnte. Ich will sie hier kurz beschreiben.

Zur Messung der Spannungs-Effecte gebrauchte ich ein einfaches Goldblatt-Elektroskop, versehen mit einem grossen Condensator von 10 Zoll Durchmesser, dessen sorgfältig geebneten Scheiben von vergoldetem Messing auf ihrer Berührungsfläche mit einer dünnen isolirenden Schicht von Schellack-Firnifs überzogen waren. Das Elektroskop mit trocknen Säulen habe ich nicht angewandt, da es oft unrichtige und ungewisse Anzeigen liefert, und nicht brauchbar ist, um den Intensitätsgrad der Elektrizität mehr oder weniger annähernd zu bestimmen, was dagegen mit dem ersten Elektroskop durch Messung der Divergenz seiner Goldblättchen geschehen kann.



Für die chemischen Wirkungen habe ich einen sehr einfachen Apparat angewandt, den mein Vater vor langer Zeit erdachte. Er besteht aus einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, gefüllt mit einer Probestlüssigkeit (gesäuertem Wasser), in welcher die beiden zur Leitung des Stromes dienenden Platindrähte enden. Die Flasche steht seitwärts unten mit einer senkrechten getheilten Röhre in Verbindung (Fig. 1 Taf. II). Die Gase, welche aus der vom Strom bewirkten Zersetzung entspringen, treiben eine ihrem Volume gleiche Menge der Flüssigkeit in die Röhre. Die Schnelligkeit, mit welcher die Flüssigkeit sich in dem Rohre erhebt, ist der Anzeiger der in einer gegebenen Zeit entwickelten Gasmenge, und folglich der chemischen Stärke der Säule. Diefs Verfahren ist weit empfindlicher und genauer als das, wobei man geradezu das Volum der entwickelten Gase mißt, da immer eine gewisse Portion dieser Gase mit der Flüssigkeit gemengt bleibt, die man nicht bei diesem Verfahren bestimmen kann, während bei dem so eben von mir angezeigten einer jeden Gasblase eine deren Volume gleiche Verlängerung der Flüssigkeitssäule in der Röhre entspricht. Man hat blofs die Temperatur und den Druck dabei in Rechnung zu ziehen.

Zur Beurtheilung der Wärmewirkungen der Säule bediente ich mich zweier Apparate. Der erste (Fig. 2 Taf. II), bestimmt zur Messung von beträchtlichen Wirkungen, besteht aus einem Platindraht, der mit seinem oberen Ende an ein Messingstück, mit dem auch einer der Pole der Säule verbunden ist, befestigt worden, und mit seinem unteren Ende eine Messingnadel trägt, die auf einem graduirten Kreisbogen herumläuft, und deren Drehpunkt mit einem Messingstück communicirt, in welchem der andere Pol der Säule ausläuft. Oberhalb dieses Messingstücks befindet sich ein kleiner isolirender Träger (von Ebenholz oder Elfenbein), auf welchem sich ein senkrechter Messingstab erhebt, an dessen Ende das obere Stück befestiget ist. Dieser Stab trägt eine metrische

Theilung, um die Länge des Drahts zu messen, den man übrigens durch Erhöhen oder Senken des oberen Stücks beliebig verkürzen oder verlängern kann. Eine daselbst angebrachte Stellschraube erlaubt, dem Draht genau die erforderliche Länge zu geben, um die Nadel auf den Mittelpunkt der Kreistheilung zu führen. Endlich trägt diese Theilung zur Seite jeden Grades den Bruch, welcher ausdrückt, um den wievielsten Theil seiner gesammten Länge der Draht sich verlängern muß, damit die Nadel diesen Grad erreiche <sup>1)</sup>. Da man nun das Gesetz der Ausdehnung des Platins kennt, so folgert man aus der direct durch den Apparat gegebenen Verlängerung des Drahts, wie groß der vom Strom bewirkte Temperatur-Effect gewesen sey. Je nach der Stärke der Wärmkraft der Säule hat man einen mehr oder weniger dünnen Platindraht anzuwenden.

Handelt es sich um schwache Ströme, so ist dieser Apparat indess nicht empfindlich genug. Für diese Fälle habe ich ihn mit vielem Vortheil durch ein Breguet'sches Metallthermometer ersetzt, an welchem ich für den beabsichtigten Zweck einige leichte Abänderungen angebracht hatte. (Fig. 3 Taf. II.)

Man leitet nämlich den Strom, dessen Wärmewirkungen man studiren will, durch die schraubenförmige Metallfeder, deren Formveränderungen, wie sie aus schwachen Temperatur-Unterschieden hervorgehen, von der am unteren Ende dieser Feder frei aufgehängten Nadel auf einem getheilten Kreise angegeben werden. Bekanntlich sind die von der Nadel durchlaufenen Grade direct den Temperaturen der Schraubenfeder proportional. Um die

1) Die Berechnung dieses Bruchs für jeden Grad des Kreises ist durch die Differenz zwischen dem Sinus der successiven Winkel leicht zu machen, sobald man die Länge der Nadel und den Abstand ihres Drehpunktes vom Aufhängpunkte des Platindrahts genau kenne.

Feder in den elektrischen Strom zu bringen, befestigte ich an den Stab, der ihr oberes Ende trägt, einen mit einem Pole der Säule verbundenen Leiter; und von ihrem unteren freien Ende liefs ich einen feinen Platindrabt senkrecht herabgehen in ein Quecksilbernäpfchen, in welchem mittelst eines zweiten Leiters der andere Pol der Säule endigte. Auf diese Weise kann die Feder von einem Strom durchlaufen werden, ohne in ihren Bewegungen und ihren Gestaltveränderungen, welche sie vermöge Temperaturänderungen annehmen muß, gehindert zu seyn. Durch seine Empfindlichkeit, erlaubt der Apparat die geringste vom Strom bewirkte Erwärmung wahrzunehmen, und da er den Vortheil besitzt, vergleichbare Resultate zu geben, so scheint er mir als Wärme-Galvanometer außerordentlich schätzbar zu seyn. Man hat nur darauf zu achten, daß die Gänge der Schraubefeder nicht mit einander in Berührung stehen, damit der Strom sie alle der Reihe nach durchlaufe.

Zur Messung der dynamischen Wirkungen endlich fand ich das Galvanometer des Hrn. Becquerel vortheilhaft, wobei ich nur, um die Intensität der Ströme zu vergleichen, die Nadeln in jedem Fall auf  $0^\circ$  zurückführte, entweder mittelst des Torsionsfadens, an welchem ich sie aufgehängt hatte, oder indem ich den stärksten Strom durch einen Platindrabt leitete, dem ich mittelst einer Stellschraube die zweckmäßige Länge gab, um die Intensität dieses stärkeren Stroms auf die des schwächeren zurückzuführen. Aus der Vergleichung der Torsionswinkel im ersten Fall, und der Länge des Platindrabts im zweiten, leitete ich dann die Intensitätsverhältnisse der Ströme ab.

Mittelst der eben beschriebenen Apparate habe ich eine Untersuchung der Säule vorgenommen, die, ohne so vollständig zu seyn, wie ich hoffe sie später ausführlich zu können, mir dennoch erlaubt hat, auf Grund-

sätzen, die mir sicher festgestellt zu seyn scheinen, die Theorie der Säule zu errichten.

(Schluss im nächsten Heft.)

III. *Einige Beobachtungen über das Verhalten der salpetrichten Säure (der salpetrichsaurer Salpetersäure von Berzelius) zu dem Wasser, und eine damit in Verbindung stehende eigenthümliche Dampfbildung; von Dr. C. F. Schoenbein.*

Die meisten Chemiker, welche Ansicht sie auch über die Natur der salpetrichten Säure haben, nehmen an, daß dieselbe, wenn mit vielem Wasser vermischt, gänzlich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt werde; so namentlich die bedeutenden Autoritäten, Mitscherlich und Dumas. Einige neuerlich über diesen Gegenstand von mir angestellte Versuche haben mir Resultate geliefert, welche die Chemiker veranlassen dürften, das Verhalten der genannten Säure zum Wasser einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

Ein Volumen salpetrichter Säure (durch Erhitzung des trocknen salpetersauren Bleioxyds erhalten) vermischte ich mit zehn Raumtheilen Wassers, und nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, erwärmte ich das durchaus farblose Gemisch in einer Retorte. Anfänglich entwickelten sich aus demselben verhältnißmäfsig nur wenig Gasblasen; mit steigender Erwärmung wurden diese aber immer häufiger, und erst nach etwa einstündigem Sieden der Flüssigkeit hörte die Gasentwicklung völlig auf. Die gesammelte Luftart betrug dem Raume nach ungefähr das Sechzigfache der angewendeten flüssigen salpetrichten Säure oder das Fünffache des Gemisches. Dieselbe war vollkom-

men farblos; mit Luft oder Sauerstoffgas vermengt, färbte sie sich rothbraun, und wurde von einer Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls verschluckt, dieselbe braunschwarz färbend. Dieses Gas verhielt sich demnach als Stickstoffdeutoxyd. Wurde das Gemisch in sehr lebhaftes Sieden gebracht, so erschien über demselben ein gelblich gefärbter Dampf, während bei mäßigem Kochen der Apparat vollkommen farblos blieb. Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn ich die salpetrichte Säure mit viel größeren Wassermengen vermischte, als diejenige war, die ich vorhin erwähnte.

Aus diesen Thatsachen scheint nun hervorzugehen, daß selbst bei einer sehr starken, ja bei jeder Verdünnung der salpetrichten Säure, dieselbe nicht vollständig zerlegt wird, und ein nicht unbeträchtlicher Theil, der zersetzenden Wirkung des Wassers entgehend, erst unter Beihülfe der Wärme gänzlich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd sich umsetzt. Man könnte vielleicht sagen, daß unter den angegebenen Umständen die salpetrichte Säure gleich beim Zusammenbringen mit Wasser gänzlich zersetzt werde und das gebildete Stickoxyd in der wässrigen Salpetersäure nur aufgelöst sey. Bekannt ist aber, daß dieses Gas sowohl in Wasser als in sehr verdünnter Salpetersäure in einem äußerst geringen Grade auflöslich ist, von welcher letzteren Thatsache ich mich neuerdings durch eigene Versuche überzeugt habe. Ueberdies weiß man auch, daß, sobald die Salpetersäure das Salpetergas in merklicher Menge verschluckt, dieses nicht als solches in der Salpetersäure sich auflöst, sondern auf Kosten dieser Verbindung sich in salpetrichte Säure umwandelt. Daß übrigens letztere Säure als solche in dem erwähnten Gemisch enthalten sey, scheint auch daraus zu erhellen, daß bei starker Erhitzung desselben gelbliche Dämpfe sich entwickeln. Alle diese Thatsachen machen es wahrscheinlich, daß es eine eigenthümliche, bis jetzt noch unbekanntere Verbindung der Salpetersäure

mit der salpetrichten Säure giebt, welche von einer solchen Innigkeit ist, daß das Wasser von gewöhnlicher Temperatur wenigstens dieselbe nicht zu zersetzen vermag.

Die Richtigkeit dieser Meinung wird durch folgende Thatsache, wie mir scheint, ganz außer Zweifel gesetzt. Läßt man in Salpetersäure von 1,4 tropfenweise so lange salpetrichte Säure fallen, bis das Gemisch eine stark grüne Farbe angenommen hat, wobei sich kein Gas entwickelt, und setzt man dann zu diesem Gemisch nach und nach einige Raumtheile gewöhnlicher Salpetersäure, so kann man eine solche Flüssigkeit mit jeder beliebigen Menge von Wasser vermischen, ohne daß sich auch nur eine Spur von Salpetergas entwickelt, wenn man nur die Vorsicht beobachtet, das Wasser nach und nach dem Säuregemisch beizumengen. Merkwürdig ist, daß salpetrichte Säure, die man in heißes Wasser fallen läßt, sich nicht gänzlich zersetzt. Ich vermischte z. B. einen Raumtheil der erwähnten Säure mit 25 Raumtheilen beinahe kochend heißen Wassers, und dieses Gemisch mußte noch mehrere Minuten lang im Sieden erhalten werden, ehe alle Stickstoffgasentwicklung aufhörte oder die salpetrichte Säure gänzlich zersetzt war. Bei dieser Gelegenheit muß ich bemerken, daß die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ein höchst empfindliches Reagens auf salpetrichte Säure ist, indem z. B. Wasser, dem  $\frac{1}{1000}$  salpetrichte Säure zugesetzt, und welches Gemisch, zur Austreibung des darin aufgelösten Stickstoffdeutoxydes, etwas erwärmt worden, die Lösung dieses Eisensalzes noch merklich bräunt, während Salpetersäure, mit einigen Raumtheilen Wassers vermischt, auf dieselbe Weise nicht mehr im mindesten wirkt. Versteht sich von selbst, daß die Bräunung besagter Auflösung von der Zersetzung der salpetrichten Säure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd herührt, veranlaßt durch die Verwandtschaft des schwefelsauren Eisenoxyduls zum Salpetergas.

Indem wir nun annehmen, die salpetrichte Säure, in  
einer

einer gewissen Verbindung mit Salpetersäure, könne mit jeder Menge von Wasser coexistiren, so muß die Thatsache auffallend erscheinen, daß manche physikalische Umstände, welche begünstigend auf die Vergasung oder Verdampfung eines Körpers wirken, auch eine chemische Zersetzung der salpetrichen Säure, so wie sie in oben erwähntem Gemische sich befindet, veranlassen können, in sofern sie nämlich die Bildung des Stickstoffdeutoxydgases bestimmen. Bringt man z. B. in eine Glasröhre zuerst salpetrichen Säure und dann Wasser, letzteres aber so, daß beide Flüssigkeiten nicht mit einander sich vermischen, und führt man hierauf behutsam einen Platindraht bis eben an die Grenzen der Flüssigkeiten, so wird eine äußerst heftige Entwicklung von Stickstoffdeutoxyd eintreten. Man könnte freilich hier sagen, diese Reaction werde dadurch veranlaßt, daß das Ende des Platindrahtes Wasser in die salpetrichen Säure bringe. Daß aber das Platin in dem angegebenen Falle nicht allein auf diese mechanische Weise wirkt, geht aus folgendem Versuche hervor.

Vermischt man in einer Glasröhre ein Volumen salpetricher Säure mit etwa fünf Raumtheilen Wassers, wartet man so lange, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln, und bringt dann einen Platindraht in das Gemisch, so tritt an jenem eine sehr lebhaft Gasentwicklung ein. Erwärmt man das Gemisch ein wenig, so ist diese so heftig, daß die Flüssigkeit aus der Röhre geworfen wird. Bei größerer Verdünnung der Säure wirkt zwar das Platin auch noch auf ähnliche Weise, jedoch in schwächerem Grade; Erwärmung verstärkt aber immer die Wirkung des Metalles sehr wesentlich. Weiter oben bemerkte ich, daß salpetrichen Säure mit ihrem zehnfachen Volumen Wassers versetzt, eine Stunde im Sieden erhalten werden müßte, bevor die Entwicklung des Salpetergases gänzlich aufhöre, oder, was dasselbe ist, ehe diese Flüssigkeit die Eisenvitriollösung nicht mehr bräune.

Bringt man nun gleich vom Anfang in das fragliche Gemisch Platindraht, so wird die zur Zersetzung der salpetrichten Säure nöthige Siedzeit abgekürzt, und zwar um so mehr, je grösser die Menge des in der Flüssigkeit befindlichen Metalles ist.

Viel lebhafter als das Platin wirken aber solche Metalle auf das besagte Gemisch, welche von der Salpetersäure angegriffen werden. Wird z. B. ein Kupfer-, Messing-, Eisen- oder selbst Silberdraht in ein wässriges Gemisch gebracht, das zu einem Zehntel aus salpetrichter Säure besteht, so findet eine Gasentwicklung statt, die ohne allen Vergleich lebhafter, als die durch das Platin veranlasste ist; auch dauert dieselbe so lange fort, als das Gemisch noch eine merkliche Menge salpetrichter Säure enthält, während die Wirkung des Platins bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit anhält. Füllt man eine Glasröhre mit letzt erwähntem Gemische an, bringt in dieselbe der ganzen Länge nach einen Messingdraht hinein und setzt das offene Ende der Glasröhre unter Wasser, so füllt sich diese in wenigen Secunden mit Salpetergas an.

Um zu sehen, welchen Theil etwa die in dem Gemische enthaltene Salpetersäure an der erwähnten Gasentwicklung habe, verdünnte ich gewöhnliche Salpetersäure mit der 10fachen Raummenge Wassers, und fand, daß genannte Metalle, z. B. Messing, auf ein solches Gemisch nur äusserst langsam einwirkten, und daß sie aus demselben in mehreren Minuten eine Menge von Salpetergas entwickelten, die sehr unbedeutend war im Vergleich mit derjenigen, welche das gleiche Metallgemisch aus der mit Wasser versetzten salpetrichten Säure in wenigen Augenblicken ausschied. Die Salpetersäure liefert demnach zu letzterer Gasmenge nur einen sehr kleinen Beitrag, und der grössere Theil derselben muß somit von der Zersetzung der im Gemisch enthaltenen



salpetrichen Säure herrühren. Auf welche Weise wird nun aber diese Zersetzung veranlaßt?

Zunächst möchte man wohl glauben, dies geschehe dadurch, daß die erwähnten Metalle auf Kosten der salpetrichen Säure sich oxydirten. Ohne Zweifel hat eine Portion des entstandenen Gases ihre Quelle in dem bezeichneten Umstande; allein es sind mehrere Gründe vorhanden, welche es in hohem Grade wahrscheinlich, wo nicht gewiß machen, daß bei weitem der größere Theil der salpetrichen Säure nicht auf chemischem Wege, sondern durch physikalische Mittel in Salpetersäure und Stickstoffdeutoxydgas zerlegt wird. Schon der Umstand, daß in einem so stark (zehnfach) verdünnten Säuregemisch eine so außerordentlich lebhafte Gasentwicklung stattfindet, muß der Vermuthung Raum geben, daß jene nicht einzig in einer chemischen Wirkung des Metalles auf die Säure begründet sey. Ein anderer Grund ist es jedoch, welcher dieser Ansicht eine starke Stütze gewährt; es ist nämlich die Thatsache, daß während der lebhaftesten Gasentwicklung die Temperatur der Flüssigkeit, in welcher dieselbe stattfindet, nicht im mindesten sich erhöht.

In ein Gemisch, aus 10 Theilen Wassers und einem Theile salpetricher Säure bestehend, das eine Temperatur von  $13^{\circ}$  hatte, brachte ich ein empfindliches Thermometer, dessen Kugel mit Messingdraht umgeben war. Trotz der stattgefundenen stürmischen und mehrere Minuten lang dauernden Gasentwicklung stieg das Thermometer durchaus nicht, ja ich glaubte sogar ein Fallen desselben um einige Zehntel eines Grades zu bemerken. Es ist klar, daß unter diesen Umständen Wärme hätte entwickelt werden müssen, würde das erhaltene Salpetergas seine Entstehung vorzugsweise der Oxydation des Messingdrahts verdanken. Als der triftigste Beweis für die Richtigkeit der in Rede stehenden Ansicht muß aber der Umstand erscheinen, daß die Menge des Oxydes, ent-

halten in der Flüssigkeit, in gar keinem Verhältniß zu der Gasmenge steht, welche sich aus jener entwickelt, d. h. es ist die Menge des gebildeten Metalloxydes viel kleiner als sie die Menge des Gases erheischt, welche sich während der Action des Metalles entbindet. Zwar habe ich über diesen Gegenstand keine genaueren Versuche angestellt, dieselben waren jedoch genau genug, um das erwähnte Mißverhältniß darzuthun.

Wenn nun aus den angegebenen Gründen sich ergibt, daß ein beträchtlicher Theil der in unserem Gemische enthaltenen salpetrichten Säure bei Anwesenheit von Metallen anders als auf chemischem Wege zerlegt wird, so fragt es sich, auf welche Weise denn diese Zersetzung stattfindet. Wie man leicht einsieht, ist die Beantwortung dieser Frage für die Chemie und Physik nicht ohne alle Wichtigkeit, wie unbedeutend auch der Fall erscheinen mag, auf welchen sie sich bezieht. Wenn es mir jetzt auch nicht möglich ist die Aufgabe zu lösen, so glaube ich doch mehrere Andeutungen geben zu können, welche über die Sache einigen Aufschluß gewähren.

Zu diesem Behuf muß zuerst bemerkt werden, daß die Bestandtheile der salpetrichten Säure, enthalten in dem oft erwähnten Gemische, gewissermaßen in einem Zustande der Spannung sich befinden, so, daß ein geringfügiger Umstand eine Action derselben veranlassen kann, in Folge welcher die Säure in Stickstoffdeutoxyd und Salpetersäure zerfällt. Um das Gesagte klarer und anschaulicher zu machen, wollen wir diese salpetrichte Säure als eine Verbindung von Salpetersäure und Stickstoffdeutoxyd (2 Milligrm. Säure und 1 Milligrm. Oxyd) betrachten, und annehmen, daß die Stärke der chemischen Anziehung der Salpetersäure gegen das Stickoxyd eben hinreiche, um die Tendenz des letzteren, Gasform anzunehmen, zu überwinden. Wenn durch irgend einen Umstand diese Anziehung nur um ein Weniges geschwächt

wird, so muß das Stickoxyd aus seiner Verbindung sich frei machen können.

Gesagtem zufolge dürfen wir unser Gemisch mit einer gesättigten Auflösung von Kohlensäure in einer Flüssigkeit vergleichen, d. h. wir können jenes als eine Art von Auflösung des Stickstoffdeutoxydes in salpetersaurem Wasser betrachten. Wie nun ein fester Körper, z. B. Platindraht, den man in kohlensäurehaltiges Wasser bringt, gegen das Wasser, enthalten in der ihn unmittelbar umgebenden Flüssigkeitsschicht, eine capillare Anziehung ausübt, und dadurch die Anziehung des Wassers gegen die Kohlensäure so schwächt, daß diese, Gasform annehmend, aus ihrer Verbindung sich losreißt, so wirkt auch der Platindraht in dem Gemisch auf das salpetersaure Wasser und schwächt dessen Anziehung zum Stickstoffdeutoxyd.

Es ist aber klar, daß die Wirkung des festen Körpers nur auf die äußerst dünne, ihn unmittelbar umgebende Schicht der gashaltigen Flüssigkeit sich erstrecken kann, und da diese Schicht bei gleichbleibender Temperatur an ihm haftend bleibt, so wird auch durch erwähnte capillare Thätigkeit verhältnißmäßig nur sehr wenig Gas entwickelt werden. Demnach muß eine andere physikalische Ursache als die bezeichnete es seyn, welche die in Frage stehende starke und andauernde Gasentwicklung an dem von Salpetersäure angreifbaren Metalle veranlaßt, und welche Ursache am Platin nicht wirksam ist.

Wie schon oben erwähnt wurde, wirken jene Metalle (wenn auch schwach) auf die im Gemisch enthaltenen Säuren zersetzend ein, und es bilden sich, in Folge hiervon, an ihrer eingetauchten Oberfläche Stickstoffdeutoxydbläschen. Diese Gasbläschen sind es nun, welche in der Flüssigkeit eine neue Gasentwicklung verursachen, indem sie auf irgend eine Weise die Zersetzung der in dem Gemische enthaltenen salpetrichten Säure in Stickstoffdeutoxyd und Salpetersäure bewirken.

Dafs diese neue Gaseptwicklung in dem angegebenen Umstande ihre nächste Ursache habe, erhellt aus der Thatsache, dafs jeder feste Körper, an dem sich gewöhnliche Luft entwickelt, und der übrigens gegen die Säuren des Gemisches vollkommen chemisch indifferent ist, gerade so wirkt, wie die von Salpetersäure angreifbaren Metalle. Führt man in ein Gemisch, das aus etwa fünf Raumtheilen Wassers und einem Raumtheil salpetrichter Säure besteht, z. B. ein Stückchen Tannenholz ein, so bewirkt dieses beinahe eine eben so heftige Gasentwicklung als z. B. ein Messingdraht. Selbst in viel wasserhaltigeren Gemischen übt das Holz noch eine merkliche Wirkung aus, und besonders thätig wirkt es, wenn dieselben etwas erwärmt sind. Wird aber das Holz auf irgend eine Weise möglichst luftfrei gemacht, z. B. dadurch, dafs man es lange unter Wasser kocht, so entwickelt es in diesem Zustande kaum noch Spuren von Salpetergas aus dem Gemisch.

Aus Vorstehendem ergibt sich nun auch, dafs jeder feste, selbst nicht poröse Körper, wie z. B. Platin, in das Gemisch eingeführt, aus diesem Stickstoffdeutoxydgas nicht blofs durch capillare Thätigkeit, sondern hauptsächlich durch die an ihm haftende Luftschicht, entwickelt, und zwar aus leicht einzusehenden Gründen um so mehr, als die Temperatur des Gemisches höher ist.

Alle diese Thatsachen lassen vermuthen, dafs ein fester Körper, an dem sich irgend eine Luftart entwickelt, nicht nur die Entwicklung des Salpetergases aus unserem Gemische, sondern, unter gegebenen Umständen, die Gasbildung überhaupt, namentlich aber auch die Bildung des Wasserdampfes begünstigen würde. In Bezug auf letzteren Punkt habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate ich jetzt mittheilen will, da mir dieselben in mehr als einer Beziehung wichtig zu seyn scheinen, und mir nicht bekannt ist, dafs über diesen Gegeustand Untersuchungen angestellt worden sind.

Erhitzt man ein aus hundert Theilen Wassers und einem Theile Schwefelsäure bestehendes Gemisch bis zum Sieden, entfernt dann das die Flüssigkeit haltende Gefäß von der Weingeistlampe, und bringt hierauf in das Gemisch, wenn es eben zu sieden aufgehört hat, ein Metall (am besten in Drahtform), das unter dem Einfluss der Schwefelsäure das Wasser zersetzt, wie z. B. Eisen oder Zink, so wird das Sieden aufs Neue beginnen und einige Secunden lang mit großer Lebhaftigkeit andauern. Wendet man zu dem Versuch einen Eisendraht an, und formt das zum Eintauchen bestimmte Ende desselben durch Aufrollen zu einem kleinen Knäuel, so siedet das gesäuerte Wasser mit einer solchen Heftigkeit, daß es theilweise zum Versuchskölbchen herausgeworfen wird. Merkwürdig ist, daß selbst auf Wasser, das nur den 4000sten Theil Schwefelsäure enthält, das Eisen unter den angeführten Umständen noch einen sehr merklichen Einfluss ausübt.

Wie sich zum voraus vermuthen läßt, verhält sich das Eisen in Beziehung auf Dampfbildung gegen das salzsäurehaltige Wasser ganz so, wie gegen das mit Vitriolöl gesäuerte, und die Dampfbildung ist in beiden Fällen beträchtlicher, je mehr Säure das Wasser enthält. Bedient man sich, anstatt des reinen, eines mit Kochsalz stark beladenen Wassers, setzt nun diesem nur den 200sten Theil Salzsäure zu und erhitzt das Gemisch bis zum Kochen, so wird ein Eisendraht, in dasselbe einige Secunden nach aufgehörendem Sieden gebracht, eine äußerst heftige Dampfbildung veranlassen, so daß gewöhnlich ein großer Theil der Flüssigkeit aus dem Versuchgefäß, wenn es eine etwas enge Oeffnung hat, herausgeschleudert wird.

Bringt man in diese gesäuerten Flüssigkeiten Metalle, die keinen Wasserstoff entwickeln und die man vorher von der an ihnen haftenden Luftschicht (z. B. durch kochendes Wasser) befreit hat, wie Platin, Gold, Silber

u. s. w., so werden dieselben auch keine einzige Dampfblase unter den erwähnten Umständen entwickeln.

Wasser, das  $\frac{1}{5}$  Salpetersäure enthält und dem Siedpunkt nahe ist, wallt, in Berührung mit Eisen und Zink, noch sehr stark auf, weniger heftig mit Silber, gar nicht mit Metallen, die indifferent gegen die Salpetersäure sich verhalten, wie z. B. Gold und Platin.

Reines Wasser, das eben zu sieden aufgehört hat, wallt noch einen Augenblick auf, wenn irgend ein Metall oder ein anderer fester Körper eingetaucht wird, ist aber an diesem die Luft verjagt, so hat er seine Wirkung verloren. Ganz besonders stark wirkt Holz, so lange dessen Poren noch mit Luft angefüllt sind, aber gar nicht mehr, wenn diese ausgetrieben ist. Ein Stückchen Kalkspath in sehr schwach gesäuertes Wasser, das seinem Siedpunkte nahe ist, getaucht, wirkt wie ein Metall, das aus dem gleichen Wasser irgend ein Gas ausscheidet. Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, daß, so lange gewöhnliches Wasser noch lufthaltig ist, ein selbst nicht lufthaltiger fester Körper, in dasselbe gebracht, noch eine lebhaftere Aufwallung veranlaßt.

Erhitzt man Wasser bis zum Sieden, und bringt, nachdem dieses eben aufgehört, in dasselbe einen Platindraht, der in kochendem Wasser gestanden hatte, an dessen eintauchender Oberfläche also keine Luft mehr haftet, so wird die vorhin erwähnte Erscheinung eintreten; erhält man aber das Wasser bis zur völligen Luftvertreibung im Sieden, so wird auf dasselbe der gleiche Platindraht nicht mehr die angegebene Wirkung haben. Es wird wohl nicht nöthig seyn noch ausdrücklich zu bemerken, daß gasentwickelnde feste Körper nicht nur die Verdampfung des dem Siedpunkte nahen, sondern auch die des siedenden Wassers begünstigen.

Aus allen den angeführten Thatsachen geht nun auf die überzeugendste Weise hervor, daß die Anwesenheit von irgend einer Luftart in Wasser, das seinem Sied-

punkte nahe ist oder denselben erreicht hat, auf irgend eine Weise die Umwandlung dieser Flüssigkeit in Dampf bestimmt, gerade so, wie der gleiche Umstand die Bildung des Stickstoffdeutoxydgases aus unserem oben erwähnten Gemische veranlaßt. Was nun die unter den angegebenen Umständen erfolgende Wasserdampfbildung betrifft, so läßt sich dieselbe wohl nur auf folgende Weise erklären.

Der Wasserstoff oder irgend ein anderes Gas besitzt im Augenblick seiner Entstehung eine Elasticität, welche gleich ist dem Drucke der atmosphärischen Luft, wenn wir nämlich absehen von dem kleinen Drucke, den die Flüssigkeit ausübt, worin das Gas entsteht. Nehmen wir nun an, das Wasser hätte in dem Augenblicke, wo es eben zu sieden aufhört, eine Temperatur erlangt, bei welcher die Elasticität seines Dampfes z. B. um ein Hundertel geringer wäre als der stattfindende Luftdruck, so ist klar, daß ein Raumtheil Wasserstoffgas und 99 Raumtheile des besagten Dampfes ein gashaltiges Dampfgemeng liefern würden, dessen Elasticitätsgröße der des Luftdrucks gleich käme, daß mithin unter den erwähnten Umständen z. B. eine Kubiklinie freiwerdenden Wasserstoffgases die Bildung von 99 Kubiklinien eines Wasserdampfes von der angegebenen Tension ( $= \frac{99}{100}$  einer Atmosphäre) veranlassen müßte; eine Raummenge Dampfes also, die das ursprüngliche Volumen des Wasserstoffgases um vieles überträte.

Als eine allgemeine Folgerung aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Menge des während einer gegebenen Zeit sich bildenden Dampfes um so größer ist, je näher das Wasser seinem Siedpunkt liegt und je größer die Menge des Gases ist, welche während dieser Zeit durch die Flüssigkeit aufsteigt. Hiemit stimmen nun auch die von mir gemachten Versuche recht wohl zusammen.

Ob nun die Bildung des Stickstoffdeutoxydes, von der weiter oben die Rede war, durch die gleiche phy-

sikalische Ursache veranlaßt werde, welche bei der so eben besprochenen Dampferzeugung wirksam ist, lasse ich dahin gestellt; man könnte aber nicht anstehen, das Gegentheil zu behaupten, wären die Umstände, unter welchen beide Erscheinungen stattfinden, sich nicht so außerordentlich ähnlich.

Basel, den 28. März 1837.

---

#### IV. Ueber den Siedpunkt gemischter Flüssigkeiten.

---

**G**emischte Flüssigkeiten haben, wie bekannt, im Allgemeinen keinen festen Siedpunkt; vielmehr steigt während des Siedens die Hitze in dem Maasse, als die flüchtigeren Bestandtheile des Gemisches davongehen, wenn auch der Luftdruck derselbe bleibt. Das Steigen der Temperatur während des Siedens wird daher mit Recht als ein Kennzeichen der Gemischtheit einer Flüssigkeit angesehen. Daraus folgt aber nicht, daß jede gemischte Flüssigkeit einen veränderlichen Siedpunkt haben müsse. Beweise davon liefert die Destillation des Weingeistes, der Salpetersäure, der Chlorwasserstoffsäure. Es sind dies zwar längst bekannte Thatsachen, indess verdienen sie wohl in Erinnerung gebracht zu werden, nicht nur, weil sie noch sehr der weiteren Untersuchung bedürfen, sondern auch, weil es gegenwärtig, nach dem Vorgange von Dumas, ziemlich allgemein Sitte geworden ist, Flüssigkeiten zu analysiren, sobald man sie nur durch fortgesetzte Rectification von beständigem Siedpunkt erhalten hat. P.

---



V. *Ueber eine neue Reihe flüchtiger Chlorverbindungen; von Heinrich Rose.*

**B**isher bestimmte man die Zusammensetzung der flüchtigen Chlorverbindungen, ohne sie einer quantitativen Analyse zu unterwerfen, fast ganz allgemein auf die Weise, daß man dieselben durch Wasser zersetzte, wodurch sie sich in Chlorwasserstoffsäure und in eine Sauerstoffverbindung des in der Chlorverbindung enthaltenen Radicals verwandelten. Aus der bekannten Zusammensetzung des erhaltenen Oxyds schloß man auf die des Chlorids.

Mit der Entdeckung des chromsauren Chromchlorids, einer flüchtigen Chlorverbindung, welche sich bei der Zersetzung mittelst Wasser verhält, wie sich ein reines, der Chromsäure entsprechendes Chromchlorid verhalten würde <sup>1)</sup>, kann jene Schlußfolgerung, hinsichtlich der Zusammensetzung der flüchtigen Chlorverbindungen, nicht allgemein mehr gelten. Es scheint mir jetzt nothwendig, daß die flüchtigen Chlorverbindungen, bei deren Erzeugung ein sauerstoffhaltiger Körper angewandt wird, quantitativ untersucht werden müssen, wenn man nicht befürchten will, einen Irrthum hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu begehen.

Ich habe deshalb einige bekannte flüchtige Chlorverbindungen dieser Art einer quantitativen Untersuchung unterworfen, und in der That sie ganz anders zusammengesetzt gefunden, als man es bisher annahm.

**Wolframchlorid.**

Dieses Chlorid ist von Wöhler entdeckt worden, der dasselbe erhielt, als er Wolframoxyd in einem Strome von trockenem Chlorgase erhitzte, wobei es sich in Wolfram-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVII S. 570.

säure, welche nach der Erhitzung im Apparate zurückbleibt, und in flüchtiges Wolframchlorid zersetzt <sup>1)</sup>. Da es sich durch Behandlung mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Wolframsäure zersetzt, so glaubte man, daß es ein der Wolframsäure analog zusammengesetztes Chlorid sey.

Malaguti glaubt durch eine Analyse diese Zusammensetzung bestätigt zu haben, indem er durch quantitative Versuche fand, daß das Wolframchlorid, das durch Behandlung von Chlorgas auf Wolframoxyd erhalten wird, aus 47,11 Proc. Wolfram und 52,89 Proc. Chlor bestände <sup>2)</sup>.

Ich bereitete das Wolframoxyd, aus dem ich das Chlorid darstellte, aus Wolframsäure durch Reduction vermittelt Wasserstoffgas bei nicht zu starker Hitze, um eine theilweise Reduction bis zu Metall zu vermeiden. Leitet man über das Oxyd trocknes Chlorgas, so erhält man das Chlorid zugleich mit einer geringen Menge von rothem, dem Wolframoxyde entsprechendem Chlorür, und auf der oberen Wölbung der Glaskugel, in welcher das Wolframoxyd erhitzt wird, während das Chlorgas darüber geleitet wird, setzt sich ein Sublimat ab, das durch die stärkste Erhitzung der Glaskugel sich nicht verflüchtigt. Man kann durch eine sehr gelinde Hitze das rothe Chlorür vom Chlorid abtreiben, da ersteres bei weitem flüchtiger ist. Erhitzt man indessen das Chlorid plötzlich stark, so bildet sich von Neuem rothes Chlorür und ein sich nicht verflüchtigender Rückstand, während ein größerer Theil des Chlorids sich unzersetzt verflüchtigt. Dieser Rückstand, und jenes scheinbare Sublimat in der oberen Wölbung der Glaskugel sind Wolframsäure, entstanden durch Zersetzung des Chlorids bei plötzlicher, etwas starker Hitze.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. II S. 356.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. LX p. 278.

Aus dieser Zersetzung ergibt sich schon, daß das Chlorid keine reine Chlorverbindung, aus Chlor und Wolfram bestehend, seyn kann, sondern Sauerstoff enthalten müsse. Es ergibt sich aber auch ferner, daß es nicht möglich sey, das Chlorid ganz frei von jeder Einmischung von überschüssiger Wolframsäure zu erhalten, wenn man durch eine gelinde Hitze das rothe Chlorür von ihm zu trennen sucht. Man kann ferner nur kleine Mengen des Chlorids erhalten, besonders wenn an die Glaskugel, in welcher das Wolframoxyd erhitzt wird, Glasröhren von nicht etwas grossem Durchmesser gelöthet worden sind, da am Anfange der Glasröhre, unmittelbar an der Glaskugel, wo die Hitze der Spirituslampe auf das sich dort ansetzende Chlorid wirkt, sich durch Zersetzung desselben so viel Wolframsäure absetzt, daß sie die Röhre verstopft, wodurch ein Zerspringen der erhitzten Glaskugel erfolgt.

0,2375 Grm. des Chlorids in wässrigem Ammoniak aufgelöst, wobei ein Theil Wolframsäure ungelöst blieb, die Auflösung bis zur Trockniß abgedampft und die trockne Masse stark geglüht, gaben 0,1985 Grm. Wolframsäure. Das entspricht 66,67 Proc. metallischen Wolframs in der Verbindung, also weit mehr als irgend eine Chlorverbindung des Wolframs, welche nur aus Chlor und Wolfram besteht, enthalten könnte.

Da indessen das Chlorid offenbar Sauerstoff enthält; auch ferner noch eine kleine Menge eingemengter Wolframsäure enthalten mußte, die durch die Bereitung, und vorzüglich durch die Vertreibung des rothen Chlorürs durch Erhitzung, entstanden war, so entspricht die Menge des erhaltenen Wolframs einer Zusammensetzung aus 2 Atomen Wolframsäure, und 1 Atom, der Wolframsäure entsprechendem, Wolframchlorid,  $2\ddot{W} + WCl^3$ , welche in Hundert, der Rechnung nach, bestehen würde aus:

Wolfram	64,80
Chlor	21,25
Sauerstoff	10,95
	<hr/>
	100,00.

Das, was man bisher für Wolframchlorid gehalten hat, ist also wolframsaures Wolframchlorid, ganz analog dem chromsauren Chromchlorid,  $2\text{Cr} + \text{CrCl}_3$ , zusammengesetzt. Die Verbindung scheint mir in sofern von sonderbarer Zusammensetzung, als in ihr die Wolframsäure, die für sich eine der feuerbeständigsten Substanzen ist, flüchtig ist.

Durch plötzliche Erhitzung zersetzt sich das wolframsaure Wolframchlorid in Wolframsäure, rothes Wolframchlorür und in Chlorgas. Die Wolframsäure setzt sich als eine hellgelbliche Masse, die bisweilen einen schwachen Stich in's Grünliche hat, ab. Das scheinbare Sublimat an der oberen Wölbung der stark erhitzten Glaskugel rührt davon her, dafs, so wie wolframsaures Wolframchlorid sich aus dem Wolframoxyd durch Chlorgas entwickelt, es durch die stark erhitzte Glasoberfläche der Kugel zum Theil zersetzt wird. Die auf diese Weise erzeugte Wolframsäure ist sehr schwer, oder fast unlöslich in Ammoniak. Es ist möglich, dafs die Wolframsäure, welche in der Auflösung der flüchtigen Chlorverbindung im wässrigen Ammoniak ungelöst bleibt, durch die Zersetzung vermittelt der Hitze entstanden ist.

Ich bereitete Wolframoxyd zu anderen Versuchen durch Erhitzung einer Mischung von wolframsaurem Natron und Chlorwasserstoff-Ammoniak. Dieses Oxyd gab bei der Behandlung mit Chlorgas mehr rothes Chlorür, als das durch Reduction vermittelt Wasserstoffgas erhaltene, unstreitig wohl, weil es metallisches Wolfram enthält. Da zur Verflüchtigung des Chlorürs das wolframsaure Wolframchlorid länger und öfterer erhitzt werden mußte, als es zu den anderen Versuchen nöthig war, so

enthielt es mehr eingemengte Wolframsäure, 0,581 Grm. davon, mit wässrigem Ammoniak behandelt (wobei Wolframsäure ungelöst blieb), zur Trockniss abgedampft und die trockne Masse geglüht, gaben 0,502 Grm. Wolframsäure oder 68,92 Proc. Wolfram in der Verbindung.

Die Ursach des Unterschiedes, der zwischen den Resultaten von den Versuchen von Malaguti, der sonst als ein genauer Chemiker bekannt ist, und den meinigen stattfindet, kann ich nicht erklären.

### Molybdänsuperchlorid.

Dieses Chlorid ist zuerst von Berzelius durch Behandlung von Molybdänoxid mit Chlorgas dargestellt worden.

Es zerfällt durch Behandlung mit Wasser in Molybdänsäure und in Chlorwasserstoffsäure, und konnte daher mit Recht für ein, der Molybdänsäure analog zusammengesetztes Chlorid angesehen werden.

Ich bereitete diese Chlorverbindung aus braunem Molybdänoxid, welches ich durch Reduction der Molybdänsäure bei gelinder Hitze erhalten hatte. Auf diese Weise konnte ich, wenn ich die Säure nicht vollständig in Oxyd verwandelte, das Oxyd leichter rein von metallischem Molybdän erhalten, als wenn ich dasselbe durch Erhitzung eines Gemenges von molybdänsaurem Natron und Chlorwasserstoff-Ammoniak darstellte. Das auf letztere Weise bereitete Oxyd war rein schwarz, und gab, mit Chlorgas behandelt, immer, außer Molybdänsuperchlorid, etwas rothes, dem Oxyde entsprechendes Molybdänchlorid, das sonst nur durch Einwirkung von Chlorgas auf metallisches Molybdän sich bildet.

Das Molybdänsuperchlorid löst sich nicht klar, sondern durch sich ausscheidende Molybdänsäure milchicht im Wasser auf. Durch Zusatz von Ammoniak wird indessen die Flüssigkeit sogleich vollständig klar.

1,010 Grm. Molybdänsuperchlorid wurden in wäs-

rigem Ammoniak aufgelöst, die Auflösung durch Salpetersäure sehr stark sauer gemacht und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt. Es bildete sich ein starker Niederschlag, dessen Menge sich indessen bedeutend verminderte, als das Ganze stark erwärmt wurde. Es hatte sich in der Kälte, ungeachtet des Ueberschusses von Salpetersäure, viel molybdänsaures Silberoxyd gefällt. Das Chlorsilber wurde anhaltend mit warmer Salpetersäure behandelt, um das molybdänsaure Silberoxyd davon zu trennen, wodurch Spuren von Chlorsilber mit diesem aufgelöst wurden. Obgleich diese Operation sehr oft wiederholt wurde, so schien das rückständige Chlorsilber doch nicht vollkommen rein zu seyn, denn es wurde nicht durch's Sonnenlicht geschwärzt. Geschmolzen wog es 1,401 Grm., was 34,22 Proc. Chlor in der Verbindung entspricht. Es wurde mit kohlen-saurem Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt, das reducirte Silber abfiltrirt, und die filtrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht. Die saure Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoffgas eine kleine Menge eines braunen Niederschlages von Schwefelmolybdän.

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich, dafs es bei einer genauen Analyse der Verbindung nothwendig ist, aus der Auflösung derselben die Molybdänsäure erst fortzuschaffen, ehe man das Chlor auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt.

0,866 Grm. der Chlorverbindung wurden, wie vorher, durch wäflriges Ammoniak aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das erhaltene braune Schwefelmolybdän wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt. Die vollständige Fällung des Schwefelmolybdäns ist sehr schwer. Bekanntlich giebt die Molybdänsäure in ihrer Auflösung in Säuren durch die erste Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases eine blaue Auflösung,

nur

nur erst durch einen Ueberschufs des Schwefelwasserstoffgases wird die Molybdänsäure ziemlich vollständig als braunes Schwefelmolybdän gefällt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, und besonders das Waschwasser, ist indessen gewöhnlich noch blau gefärbt. Ich erwärmte sie und versetzte sie mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch eine geringe Menge von braunem Schwefelmolybdän sich ausschied. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt, und immer kleine Mengen von Schwefelmolybdän gewonnen, welche dem zuerst erhaltenen Niederschlage hinzugefügt wurden. Nach langem Bemühen erhielt ich endlich eine sehr schwach grünlich gefärbte, nicht vollkommen farblose Flüssigkeit, aus welcher durch's Erwärmen und durch neues Hinzufügen von Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefelmolybdän mehr erhalten werden konnte.

Diese Flüssigkeit, mit schwefelsaurer Kupferoxydauflösung versetzt, um alles aufgelöste Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer abzuscheiden, und dann mit salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt, gab 1,226 Grm. Chlorsilber, welche sich bei der Untersuchung als frei von Molybdänsäure ergaben. Die Menge des Chlorsilbers entspricht 34,93 Proc. Chlor in der Verbindung.

Das erhaltene Schwefelmolybdän wurde nach vorsichtigem Trocknen dem Gewichte nach bestimmt, und eine gewogene Menge davon in einem Strome von trockenem Wasserstoffgase so lange erhitzt, bis kein Schwefel mehr entwich und es sich vollständig in graues Schwefelmolybdän ( $\text{MoS}^2$ ) verwandelt hatte. Durch einen Versuch hatte ich mich überzeugt, daß das reine, in der Natur vorkommende graue Schwefelmolybdän sich durch Erhitzen in Wasserstoffgas nicht verändert. Die Menge des grauen Schwefelmolybdäns in der ganzen Menge des erhaltenen braunen Schwefelmolybdäns betrug 0,6729 Grm., was 46,47 Proc. Molybdän in der Verbindung entspricht.

Dieses Resultat dieser mühsamen Untersuchung war da-

her 46,47 Proc. Molybdän und 34,93 Proc. Chlor. Es ergibt sich aus dem Gange der Analyse, daß das Resultat nicht ganz vollkommen mit der Wahrheit übereinstimmen kann, da ein kleiner Verlust, sowohl an Molybdän, als auch an Chlor nicht füglich zu vermeiden war.

Dessen ungeachtet nähert sich das erhaltene Resultat mehr, als man es vermuthen sollte, dem berechneten Resultat einer Verbindung, welche, analog dem chromsauren Chromchlorid, und dem wolframsauren Wolframchlorid, aus 2 Atomen Molybdänsäure und 1 Atom eines Molybdänchlorids, das der Molybdänsäure entspricht, besteht. Die berechnete Zusammensetzung im Hundert einer Verbindung  $2\text{Mo} + \text{MoCl}_2$  ist:

Molybdän	48,22
Chlor	35,66
Sauerstoff	16,12
	<hr/>
	100,00.

Ich habe versucht, das molybdänsaure Molybdänchlorid auf eine andere Weise, als durch Behandlung des Molybdänoxyds mit Chlorgas zu erhalten.

Löst man Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure auf, und unterwirft die Auflösung mit einem Zusätze von Chlornatrium der Destillation, so entwickelt sich nur Chlorwasserstoffgas, und darauf der Ueberschuss der Schwefelsäure, die nur sehr wenig Molybdänsäure enthielt.

Besser gelingt die Bereitung der Verbindung, wenn man Molybdänsäure mit schwefelsaurem Kali mengt, darauf concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, und so lange abdampft, bis durch's Erhitzen in einer Retorte keine Schwefelsäure entweicht. Bringt man darauf Chlornatrium in die Retorte und erhitzt von Neuem, so erhält man molybdänsaures Molybdänchlorid, das indessen einen schwachen Stich in's Bräunliche hat. Zuletzt zeigt sich eine geringe Menge eines rothen Sublimats, das rothes *Chlormolybdän* ist. Man erhält auf diese Weise die



Verbindung nicht so rein, wie durch Behandlung des Molybdänoxyds mit Chlorgas, wenn ersteres ganz rein von metallischem Molybdän ist.

Die flüchtigen Verbindungen der Chromsäure, der Wolframsäure und der Molybdänsäure, mit den Chloriden ihrer Metalle, haben unter einander eine übereinstimmende Zusammensetzung, wie die Säuren und die Chloride selbst, aus denen sie bestehen. Es scheinen vorzüglich nur die Säuren, welche aus einem Atom Radical, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff, bestehen, Verbindungen mit den ihnen entsprechenden Chloriden, welche wahrscheinlich im isolirten Zustande nicht bestehen können, zu bilden. Es ist mir nicht gelungen, ähnliche Verbindungen von Säuren und Chloriden darzustellen, welche eine andere Zusammensetzung haben.

Wahrscheinlich gehört das von Dumas entdeckte, der Mangansäure entsprechende grüne Manganchlorid, das in seinen Eigenschaften sehr viele Aehnlichkeit mit dem chromsauren Chromchlorid hat <sup>1)</sup>, zu dieser Klasse von flüchtigen Chlorverbindungen, eine Vermuthung, welche ich schon früher geäußert habe. Ich erhielt bei der Darstellung desselben zu wenig, um eine quantitative Untersuchung damit anstellen zu können.

Dafs es mir nicht gelang, ein selensaures Selenchlorid darzustellen, habe ich schon früher erwähnt <sup>2)</sup>. Es ist mir indessen geglückt ein schwefelsaures Schwefelchlorid, letzteres der Schwefelsäure entsprechend zusammengesetzt, darzustellen. Diese Verbindung ist indessen in ihrer Zusammensetzung abweichend von der der beschriebenen flüchtigen Chlorverbindungen. Ihre Darstellung und Eigenschaften werde ich in einer anderen Abhandlung beschreiben.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XI S. 165.

2) Ebend. Bd. XXVII S. 574.

---

VI. *Schwefelsaures Ceroxydul; von Dr. Otto  
in Braunschweig.*

---

**W**enn man behufs der Darstellung von schwefelsaurem Ceroxydul, Ceroxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Auflösung eindampft, oder wenn man zu demselben Zwecke eine Auflösung von Cerchlorür mit Schwefelsäure vermischt und eindampft, so scheiden sich beim anfangenden Sieden dieser Flüssigkeiten kleine blafrothe Krystalle aus, die sich beim Erkalten leicht wieder lösen und beim Erhitzen immer wieder zum Vorschein kommen.

Trennt man die siedendheisse Flüssigkeit durch Abgießen von den entstandenen Krystallen und löst man diese in etwas Wasser auf, so erscheinen sie beim Erhitzen dieser Lösung bis zum Siedpunkte ebenfalls wieder, und können daher, indem man die Operationen des Abgießens der darüberstehenden heissen Flüssigkeit, des AuflöSENS der Krystalle in kaltem Wasser und des Ausfällens durch Erhitzen einige Male wiederholt, vollkommen rein erhalten werden. Man hat Vorsicht und Schnelligkeit anzuwenden, damit die entstehenden Krystalle sich beim Erkalten nicht theilweis wieder in der ihnen anhängenden Flüssigkeit auflösen.

Dampft man die oben erwähnten Auflösungen zur Trockne, und verjagt die vorhandene freie Säure durch vorsichtiges Erhitzen (zu starkes Erhitzen würde auch Schwefelsäure aus dem Salze entfernen), so erhält man nach dem Auflösen dieser Masse in kaltem Wasser und Kochen dieser Auflösung ganz dieselben Krystalle.

Die chemische Untersuchung bestätigte die sich aufdringende Vermuthung, daß die Abscheidung dieses Salzes bei höherer Temperatur und Wiederauflösung beim

erkalten dadurch erfolgt, daß einem anderen in der Kälte nicht löslichen Salze durch diese höhere Temperatur ein Theil seines Wassergehaltes entzogen wird, der aber so-  
gleich wieder in Verbindung tritt, sobald die Temperatur bis zu einem gewissen Punkte herabsinkt.

1,20 Grm. der angeführten Krystalle verloren beim vorsichtigen Erhitzen im Platintiegel 0,151 Grm. Wasser. Sie waren dabei zu einem weißen Pulver zerfallen.

Die zurückgebliebenen 1,049 Grm. gaben beim Aufsen in durch etwas Chlorwasserstoffsäure gesäuertem Wasser, und Fällen dieser Auflösung mit Baryumchlorid 1,290 Grm. schwefelsauren Baryt, = 0,4433 Grm. Schwefelsäure.

Es bleiben also für Ceroxydul 0,6057 Grm.

Die Krystalle enthalten hiernach in 100:

	Sauerstoffgehalt.	
Ceroxydul	50,475	7,481
Schwefelsäure	36,941	22,113
Wasser	12,584	11,186
	<hr/>	
	100,000.	

Das Salz ist daher  $CeO + SO_3 + 1\frac{1}{2}Aq.$

1 At. Ceroxydul	674,718
1 - Schwefelsäure	501,165
1 $\frac{1}{2}$ - Wasser	168,719
	<hr/>

Atomgewicht des Salzes 1344,602.

Berechnete Zusammensetzung in 100:

Ceroxydul	50,180
Schwefelsäure	37,272
Wasser	12,548
	<hr/>
	100,000.

Die Zusammensetzung des gewöhnlichen krystallisirten schwefelsauren Ceroxyduls, ich meine das schwefelure Ceroxydul, welches durch Abdunsten des Wassers

einer Auflösung desselben bei gewöhnlicher oder doch wenig erhöhter Temperatur erhalten wird, ist noch nicht untersucht. Marx hat die Krystallgestalt desselben beschrieben (Schweigg. Jahrb. der Chemie und Physik, 1828, Bd. I S. 481 bis 482).

Wenn man das wasserfreie schwefelsaure Ceroxydul oder die oben erwähnten Krystalle in kaltem Wasser auflöst und diese Auflösung bei gelinder Wärme eindampft, so bekommt man eine blasröthliche Krystallmasse von gleicher Zusammensetzung mit Krystallen, die sich, beim vorsichtigen Uebergießen dieser Auflösungen mit Weingeist, nach einigen Tagen, oder beim Vermischen dieser Auflösung mit Weingeist sogleich (im letzten Falle natürlich in kleinerer Gestalt) ausscheiden.

Der Wassergehalt ergab sich in den Versuchen, die mit den auf diese verschiedenen Weisen dargestellten Salzen vorgenommen wurden, zu 22,7, 22,3, 22,5 Procent, so daß dessen Zusammensetzung ohne Zweifel  $\text{CeO} + \text{SO}_3 + 3\text{Aq}$  ist.

1 At. Ceroxydul	674,718
1 - Schwefelsäure	501,163
3 - Wasser	337,438

Atomgewicht des Salzes 1513,321.

Berechnete Zusammensetzung in 100:

Ceroxydul	44,585
Schwefelsäure	33,117
Wasser	22,298

100,00.

Dieses Salz ist es also, welches beim Erhitzen seiner Auflösung, unter Verlust von  $1\frac{1}{2}$  At. Wasser, sich in das eben beschriebene schwerlösliche Salz umändert; letzteres aber nimmt beim Erkalten das Wasser sogleich wieder auf.

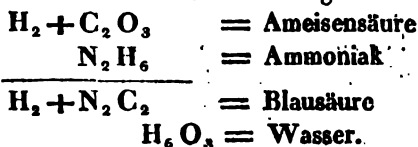
Diese Eigenschaft hat Aehnlichkeit damit, daß aus

manchen Salzlösungen, bei höherer Temperatur und bei einer gewissen Concentration, minder wasserhaltige Salze auskrystallisiren, als bei niederer Temperatur (kohlen-saures Natron).

Uebergießt man, um eine Auflösung darzustellen, wasserfreies schwefelsaures Ceroxydul mit Wasser, so erhärtet dasselbe unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, besonders wenn man nur wenig Wasser anwandte. Die erhärtete Masse löst sich dann nur schwierig auf. Um schnell eine Auflösung des wasserfreien Salzes zu bewirken, muß man es zerrieben unter fortwährendem Umrühren in das Wasser schütten. Es ist bekannt, daß viele andere wasserfreie Salze eine ähnliche Erscheinung zeigen.

## VII. Zur Theorie der Amide, und besonders des Oxamids; von J. C. Löwig in Zürich.

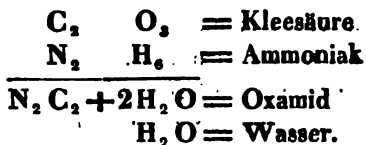
Die Verbindungen, welche als Amid-Verbindungen betrachtet werden, lassen sich auch als Cyan-Verbindungen betrachten, und mit anderen, schon seit längerer Zeit bekannten Erscheinungen und Erfahrungen in Einklang bringen. Die nachstehenden Formeln stützen sich auf folgende Betrachtungen: Die Ameisensäure kann als eine Wasserstoff-Verbindung der Kleesäure angesehen werden, dafür spricht die Bildung der ersteren aus Kleesäurehydrat beim Erhitzen. Man erhält dabei bekanntlich durch Zersetzung des Hydratwassers Ameisensäure und Kohlensäure. Ameisensaures Ammoniak destillirt, giebt Kleesäure und Wasser nach folgender Zersetzung:



Reibt man Kleesäurehydrat mit cyansaurem Kali zusammen, so erhält man unlösliche Cyanursäure. Die Cyanursäure, welche im reinen Zustande als Gas erscheint, nimmt also im Augenblicke ihrer Abscheidung das Wasser aus der Kleesäure auf, und bildet damit einen in Wasser unlöslichen Körper. Die unlösliche Cyanursäure wird durch Kochen mit Säure und Alkalien durch Wasserzersetzung in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt; ganz gleich verhalten sich auch unter ähnlichen Umständen cyansaure Salze.

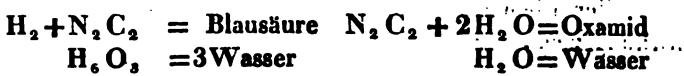
#### Oxamid.

Bringt man Kleesäure und Ammoniak, unter den bekannten Verhältnissen, unter welchen sich Oxamid bildete, zusammen, so erhält man eine Verbindung von 1 Atom Cyan und 2 Atomen Wasser (Oxamid) unter Abscheidung von einem Atom Wasser. Die Zersetzung beider Körper erfolgt ganz auf gleiche Weise wie die der Ameisensäure und des Ammoniaks, nämlich:



Das Wasser im Oxamid verhält sich daher zum Cyan eben so wie in der unlöslichen Cyanursäure zur Cyanursäure. Erwärmt man ganz gelinde Oxamid mit Kalium, so erfolgt unter lebhafter Feuerscheinung die Bildung von Cyankalium. Die Einwirkung ist noch heftiger, als wenn man Kalium in Cyangas erhitzt. Wäre das Cyan im Oxamid nicht gewissermaßen schon gebildet, so würde sich wohl auch Cyankalium bilden, aber schwerlich würde die Bildung bei so niedriger Temperatur unter so lebhafter Feuerscheinung vor sich gehen. Es ist ferner bekannt, daß Blausäure und Wasser, unter gewissen Umständen, wieder ameisensaures Ammoniak bilden; ganz

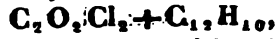
unter den gleichen Umständen wird aus dem Oxamid wieder kleesaures Ammoniak gebildet.



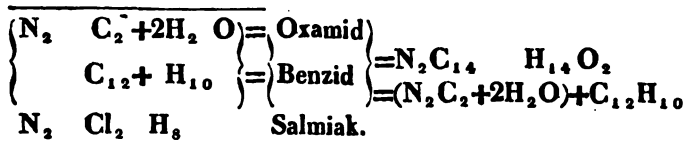
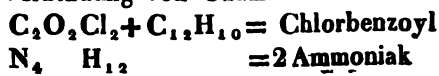
**Benzamid.**

Mitscherlich betrachtet die Benzoesäure als eine Verbindung von Benzin ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) mit Kohlensäure ( $\text{C}_2\text{O}_3$ ). Sie lässt sich aber, und vielleicht mit größerem Rechte, auch als eine Verbindung von Benzid ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) mit Kleesäure ( $\text{C}_2\text{O}_3$ ) ansehen. Sie wird dann dieselbe Zusammensetzung, wie die Benzidschwefelsäure haben, und es wäre nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob nicht durch Erhitzen von kleesauren Salzen mit Benzidschwefelsäure Benzoesäure gebildet werde. Wird Benzoesäure mit Kalk destillirt, so wird das Hydratwasser der Benzoesäure zerlegt, und kohlensaurer Kalk und Benzin gebildet.

Das Chlorbenzoyl besteht sodann aus:



ist demnach Benzoesäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor vertreten wird. Leitet man über Chlorbenzoyl Ammoniak, so erhält man Salmiak und eine Verbindung von Oxamid mit Benzid.

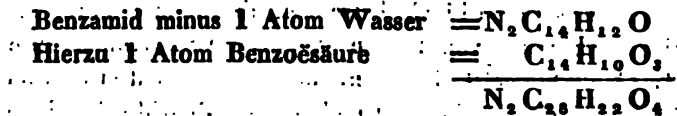


Wöhler und Liebig haben schon in ihrer Abhandlung über das Bittermandelöl (dies. Ann. Bd. XXVI S. 471) beobachtet, dass das Benzamid mit Kalium zu-

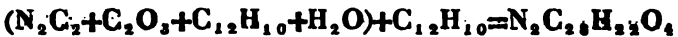
sammengeschmolzen, ohne Entwicklung von Ammoniak, sich in Cyankalium und in ein Oel zerlegt, welches mit heller Flamme verbrennt, und auf Kalium keine Einwirkung zeigt.

#### Benzimid.

Das Benzimid kann als Benzamid angesehen werden, in welchem 1 Atom Wasser durch 1 Atom Benzoësäure vertreten ist.



oder:



#### Succinimid.

Auf gleiche Weise, wie man die Benzoësäure als aus Benzid und Kleesäure bestehend ansehen kann, kann man die wasserfreie Bernsteinsäure als aus  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{O}_3$  zusammengesetzt ansehen. Nennt man die angenommene Verbindung,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Succid, so erscheint das Succinimid als eine Verbindung von Oxamid-Succid, in welcher 1 Atom Wasser durch 1 Atom Bernsteinsäure vertreten ist.



Dafs sich diese Theorie auch auf Aetheroxamid etc. ausdehnen läfst, versteht sich von selbst.



VIII. *Beiträge zur Kenntnifs des Arseniks und seiner Verbindungen; von J. Franz Simon.*

In diesen Annalen, Bd. XXXIX S. 151, habe ich eine Methode zur Reduction des Schwefelarseniks mittelst kaustischer Kalkerde, so wie zur Trennung des Arseniks vom Antimon, wenn beide als Schwefelverbindungen vereinigt sind, angegeben, die für die Toxikologie einiges Interesse haben konnten. Meine vielfältigen späteren Untersuchungen über diesen Gegenstand bezweckten besonders eine richtige Erklärung für den Vorgang bei dieser Reduction aufzufinden, und als mir dies gelungen war, wurde ich genöthigt meine Arbeiten über den Arsenik noch weiter auszudehnen, um andere Erscheinungen zu verfolgen. Ich lasse meine Beobachtungen über einen, die Aufmerksamkeit des Chemikers und Arztes so vielfach in Anspruch nehmenden Gegenstand, als einen kleinen Beitrag zur Kenntnifs des Arseniks hier folgen.

Wenn Schwefelarsenik in Gasform durch eine hinreichende Menge glühender kaustischer Kalkerde <sup>1)</sup> getrieben wird, so zersetzt es sich, falls die Arbeit glücklich von Statten ging, vollkommen; es sublimirt metallisches Arsenik, und die Kalkerde bleibt mit dem Schwefel des zersetzten Schwefelarseniks zurück. Die Farbe und der Geruch lassen in der zurückbleibenden Kalkerde sehr leicht die Gegenwart des Schwefelcalciums erkennen, welches sich nothwendigerweise bei der Reduction des Schwefelarseniks bilden mußte, und es blieb nur nachzuweisen übrig, auf welche Weise der Sauerstoff des Theiles Kalkerde, der sich in Calcium umgewandelt hatte, gebunden worden war.

1) Es war bei diesen Versuchen stets gebrannter Marmor als Reductionsmittel angewandt worden.

Die nach der Reduction des Schwefelarseniks zurückbleibende Kalkerde hat einen, je nach der geringen oder größeren Menge des angewandten Reduktionsmittels, gelbe oder schwach gelbliche Farbe, und verbreitet, besonders angefeuchtet, einen erkennbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff. Wird sie anhaltend mit Wasser geschüttelt, so nimmt dieses den Schwefellebergeruch und Geschmack an, und reagirt schwach alkalisch. Von Säuren (verdünnter Salpeter- oder Essigsäure) wird der wässrige Auszug getrübt und setzt Flocken von Schwefel ab, die kein Schwefelarsenik enthalten. War das Digeriren dieser Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure so lange fortgesetzt, bis sich kein Schwefel mehr absetzte, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff *gänzlich* verschwunden war, so brachte salpetersaures Silber-Ammoniak einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber, und essigsaurer Baryt eine, bald kaum bemerkbare, bald deutlichere Trübung hervor, die durch freie Salpetersäure nicht gelöst wurde.

Der obige, vom Wasser nicht gelöste Rückstand löste sich in Säuren mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel auf. Dieser Schwefel bewies sich, gehörig gewaschen, frei von Schwefelarsenik; nur wenn die Reduction des Schwefelarseniks nicht vollständig gelungen war, so wurde in dem abgeschiedenen Schwefel etwas Schwefelarsenik beobachtet. In dieser, durch eine Säure bewirkten, filtrirten Auflösung brachte, nachdem durch anhaltendes Digeriren in der Wärme alle und jede Spur von Schwefelwasserstoffgas so weit vertrieben worden war, daß essigsaures Blei keine dunkle Färbung erzeugte, salpetersaures Silber-Ammoniak eine gelbe, bisweilen etwas orange Fällung hervor, die nicht selten bald dunkler wurde und in's Schwarze überging. (Es wurde als Säure nicht nur die verdünnte Salpetersäure, sondern auch häufig Essigsäure angewendet, um überzeugt zu seyn, daß nicht etwa, was

zwar kaum anzunehmen, die Salpetersäure etwaige Spuren Schwefelarsenik in arsenige Säure verwandelt habe.) Essigsäure Barytauflösung bewirkte eine bald deutlichere, bald weniger in's Auge fallende Trübung.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs bei der Reduction des Schwefelarseniks durch kaustische Kalkerde der Sauerstoff derjenigen Quantität Kalkerde, welche sich zu Calcium reducirt, mit dem Schwefel des Arseniks zu Schwefelcalcium verbindet, im Bildungsmoment an einen Theil metallisirtes Arsenik tritt und arsenige Säure erzeugt, die mit einem Theile Kalk zu arsenigsaurem Kalk zusammentritt, und unter Umständen, die ich später erörtern werde, auch zum Theil in Arseniksäure umgewandelt werden kann; dafs sich ferner eine geringe, aber, wie es scheint, variable Menge Schwefelsäure durch Zusammentreten von Sauerstoff und Schwefel bildet.

Freilich würde es den practischen Werth der Reduction des Schwefelarseniks durch kaustische Kalkerde sehr steigern, hätte ich nachweisen können, dafs aller Sauerstoff der Kalkerde an den Schwefel tritt, indem dann sämtliches Arsenik sublimiren müfste; aber niemals habe ich eine so grofse Menge von gebildeter Schwefelsäure beobachten können, um solche Annahme auch nur im Entferntesten zu rechtfertigen. Indessen kann man sich leicht täuschen lassen, und bei der erwähnten Untersuchung der Kalkverbindung eine geringe Menge Schwefel, die sich oft nach einiger Zeit in solcher Form absondert, dafs die erst klare Flüssigkeit sich trübt, für schwefelsaure Baryterde ansehen, wenn vorher, um auf Schwefelsäure zu reagiren, eine Baryterdelösung zugesetzt worden war; man wird aber den Irrthum leicht erkennen, wenn ein anderer Theil derselben klaren Flüssigkeit, welchem jedoch keine Barytlösung zugesetzt wurde, sich gleichwohl ganz ähnlich trübt.

Es bildet sich bei diesem eigenthümlichen Procefs doch wahrscheinlich das erste Schwefelcalcium, indem das

Arsenik dann ein Aequivalent Sauerstoff aufnimmt, zur arsenigen Säure wird, und ferner durch die glühende kanstische Kalkerde so zersetzt wird, wie ich weiter unten zeigen werde; dann bleibt aber die Abscheidung von Schwefel schwer zu erklären, wenn die Erklärung nicht darin gefunden wird, daß das Schwefelarsenik aus einer, durch eine Mineralsäure angesäuerte Flüssigkeit gefällt wurde, wobei fast stets eine Fällung von Schwefel mit stattfindet.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen, noch einen kleinen Nachtrag zu meinem früheren Aufsatz über Trennung des Schwefelarseniks vom Schwefelantimon zu geben.

Man kann zwar, wie ich dort bemerkt habe, unter günstigen Umständen das Arsenik in seiner Schwefelverbindung, selbst wenn es im Verhältniß wie 1 zu 10 mit dem Schwefelantimon gemengt wäre, noch nachweisen, aber es gehört dazu ein so genaues Vertrautseyn mit der Methode; und eine solche Fertigkeit, wie sie am allerwenigsten bei denen, die sich nur dann und wann mit toxikologischen Versuchen beschäftigen, vorausgesetzt werden können. Wenn nun zwar in der Toxikologie solche Fälle sich nicht oft ereignen möchten, wo eine ähnliche Mengung von Schwefelantimon (angenommen das Antimon war bei einer Arsenikvergiftung als Brechweinstein, um Brechen zu erregen, gereicht worden) und Schwefelarsenik zu untersuchen wäre, sondern, wenn auch meistens zu erwarten steht, daß das Verhältniß des Schwefelarseniks das des Schwefelantimons übersteigt, oder doch gleich kommt, oder endlich wenig geringer ist, und mithin die Reductionsmethode stets mit gutem Erfolge anzuwenden seyn würde, so will ich doch noch eine andere Methode angeben, um sehr geringe Mengen Schwefelarsenik, selbst bis zu 0,05 dem Schwefelantimon beigemischt, untrüglich nachzuweisen.

In einer Glasröhre, von etwa 3 bis 4 Linien Durchmesser, schmilzt man 30 bis 40 Gran *chlorwasserstoff-*urefreien Salpeter, bis er vollkommen flüssig ist, und nun geringen Stich in's Gelbliche annimmt; dann trägt man nach und nach in Portionen zu einem halben Gran die zu untersuchende Schwefelverbindung, ganz gleich, ob mit organischen Beimischungen oder nicht (d. h. solchen, die sich beim Fällen der Gifte aus Flüssigkeiten reich Schwefelwasserstoff etwa mit niederschlagen) und wartet jedesmal mit dem Nachtragen der zweiten Portion, bis die erste zersetzt ist. Bestand die Schwefelverbindung allein aus Schwefelarsenik, so löst sich dasselbe vollkommen im Salpeter auf, war zugleich Schwefelantimon mit bei, so trübt sich der Salpeter von sich auscheidender Antimonsäure. Ist die Schwefelverbindung abgetragen, so erwärmt man noch einige Augenblicke, lässt dann das Rohr erkalten, schneidet es dicht über den erstarrten Salpeter ab, trennt diesen vom Glase und löst ihn in Wasser auf. Man filtrirt, setzt etwas Salpetersäure zu, wobei, wenn die Schwefelmetalle organische Beimischungen enthielten, ein Aufbrausen von entweicher Kohlensäure beobachtet wird, tröpfelt sodann salzsaure Silberauflösung hinein, und ruft den Niederschlag, der sich gewöhnlich in der freien Salpetersäure noch gelöst erhält, mittelst sehr vorsichtigen Sättigens mit wässrigem Ammoniak hervor. War auch nur eine sehr geringe Menge Schwefelarsenik dem Schwefelantimon beigemengt, so wird das im verdünnten Zustande und trockenweise zugesetzte Ammoniak bald eine röthliche Zone von arseniksaurem Silber fallen, die sich nach und nach vermehrt. Bei größeren Mengen Schwefelarsenik ( $\frac{1}{2}$  Gr.) wird ein starker rother Niederschlag erzeugt, bei sehr geringen Mengen bildet sich oft nur die erwähnte röthlichweisse Zone, aus der wohl nur der die Gegenwart von Arsenik folgern wird, der sich viel mit solchen Ver-

suchen beschäftigt hat. Die Gränze dieser Reaction scheint das Verhältniß von 1 Schwefelarsenik zu 20 Schwefelantimon zu seyn.

Verwechselt könnte dieser rothe Niederschlag des arseniksauren Silbers wohl nur mit dem des chromsauren Silbers werden, wenn das Chrom unter ähnlichen Bedingungen dem Schwefelantimon beigemischt, und, wie erwähnt, mit Salpeter behandelt wurde; indessen ist nicht abzusehen, wie Chrom, welches sich so verschieden vom Antimon gegen Schwefelwasserstoff verhält, zu einer solchen Täuschung und Verwechslung Veranlassung geben sollte. Uebrigens habe ich mich überzeugt, daß die geringste Menge einer Chromverbindung auf diese Art, im glühenden Salpeter aufgelöst, nicht nur diesem nach dem Erstarren eine deutlich gelbe bis stark gelbe Färbung, sondern auch der wässrigen Auflösung eine gleiche Färbung ertheilt; also leicht erkannt wird.

Das Antimon des Schwefelantimons wird hierbei zu Antimonsäure oxydirt, von der, wenn das Verhältniß des Antimons zum Salpeter nicht allzu groß war, und wenn die Erhitzung nicht übermäßig lange fortgesetzt wurde, oder, im Allgemeinen, wenn der Salpeter, nachdem die Schwefelverbindung hineingetragen war, noch flüssig blieb, nur sehr geringe Spuren mit dem Kali sich verbinden, der größte Theil aber ausgeschieden wird. Will man sich überzeugen, daß die weiße ausgeschiedene Substanz wirklich Antimonsäure sey, so sammle man sie, erhitze sie stark mit etwas kaustischem Kali, übergieße sie nach dem Erkalten mit Schwefelwasserstoffwasser und setze dann Chlorwasserstoffsäure tropfenweis hinzu, es bildet sich dann der Niederschlag des Schwefelantimons. Man könnte diese Methode also auch in toxikologischen Fällen zur Nachweisung des Antimons anwenden.

Ich habe ohne Erfolg versucht auf diese Weise 1 Procent Schwefelarsenik in Schwefelantimon nachzuweisen. Die Hindernisse, welche sich hier in den Weg stel-

stellen, sind folgende: Die Quantität des Salpeters im Verhältniß zum Arsenik wird zu groß; in der, zur nachherigen Lösung des Salpeters, erforderlichen Menge Flüssigkeit ist die Arseniksäure, wenn sie überhaupt noch vorhanden wäre, zu vertheilt, und wird von der sich hierbei bildenden Menge an das Kali gebundener, also löslicher, und dann auch auf das Silbersalz wirkender Antimonsäure zu sehr verdeckt. Uebrigens aber geht bei der großen Menge Schwefelantimon, die der Salpeter zersetzen soll, dieser aus seinem feurig flüssigen Zustand bald in den festen über, die Zersetzung der Schwefelmetalle geschieht dann mit sehr heftiger Reaction und Feuerentwicklung, wobei der Geruch leicht die Verbreitung von Arsenikdämpfen wahrnimmt (denn man merkt in der That einen ziemlich starken Knoblauchgeruch), und es also wahrscheinlich ist, daß ein großer Theil des Arseniks bei der heftigen Verpuffung mit weggeführt wird.

---

Läßt man durch glühende kaustische Kalkerde arsenige Säure in Gasform streichen, so wird diese reducirt, es sublimirt Arsenikmetall, und ein Entweichen von Sauerstoffgas wird nicht beobachtet. Diese Erscheinung ist vielleicht noch interessanter als die der Reduction des Schwefelarseniks durch kaustischen Kalk. Um die Erklärung für die Reduction der arsenigen Säure aufzufinden, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, und suchte besonders das Verhalten der arsenigsauren und arseniksauren Kalkerde, so wie ein Gemisch beider genau kennen zu lernen.

Wird in ein Glasrohr erst arsenige Säure gebracht, und darauf eine Schicht, etwa das 8fache, frisch ausgeglühter kaustischer Kalkerde, hierauf die arsenige Säure mittelst der Hitze einer Spirituslampe durch die Kalkerde getrieben, ohne daß diese glüht, und ohne daß eine größere Hitze angewendet wurde, als zur Verflüchtigung der

arsenigen Säure nothwendig ist <sup>1)</sup>, so wird letztere zum Theil unverändert durch den Kalk gehen, zum Theil aber von diesem zurückgehalten, wobei sich arsenigsaure Kalk bildet, der sodann, beim heftigen Erglühen, von Neuem Arsenikmetall sublimiren läßt, und dann neben arsenigsauren Kalk auch arseniksauren Kalk enthält.

Läßt man die Dämpfe der arsenigen Säure durch lebhaft glühenden kaustischen Kalk streichen, wobei stets die erwähnte Reduction stattfindet, und untersucht nachher den rückständigen Kalk auf die Art, daß man ihn in Salpetersäure löst, die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt und dann vorsichtig bis zur Sättigung der überschüssigen Salpetersäure kaustisches Ammoniak zutropfelt, so wird stets arsenigsaures Silber gefällt.

Aus diesen Versuchen mußte ich für die Reduction die Erklärung folgern, daß die arsenige Säure, indem sie durch die glühende Kalkerde streicht, mit derselben eine Verbindung als arsenigsaure Kalkerde eingeht, welche sogleich durch die Hitze zerlegt wird, indem die arsenigsaure Kalkerde in zurückbleibenden arseniksauren Kalk und Arsenikmetall, welches sublimirt, zerlegt wird. Hiergegen aber streitet die Reaction mit Silber, welche mir nur arsenige Säure, aber nie Arseniksäure nachwies.

Selbst bereitete arsenigsaure Kalkerde wurde getrocknet, in zwei Theile getheilt, und der eine Theil auf einem Platinblech heftig und anhaltend auf der Berzelius'schen Lampe geglüht, wobei weiße Dämpfe, Arsenikmetall, an der Luft zur arsenigen Säure oxydirt, ent-

1) Ich will hierbei noch einmal erwähnen, daß stets bei solchem und ähnlichem Durchtreiben, von in der Hitze sich verflüchtigen Stoffen durch die Kalkerde, diese mittelst eines Pfropfens, welcher aus einer geringen Menge Soda gebildet wird, die vor der Kalkerde angesammelt und so stark erhitzt wird, bis sie schmilzt und fest am Glase haftet, fixirt werden muß, weil sie sonst immerwährend vorgetrieben wird, und jeder Versuch, einen in der Hitze flüchtigen Stoff durchzutreiben, mißlingt.



wichen. Die Hälfte des anderen Theils wurde in ein Glasrohr gethan und vor der Flackerflamme einer Glasbläserlampe anhaltend erhitzt; es sublimirte sich eine große Menge Arsenikmetall. Diese so behandelte arsenigsaure Kalkerde, jene auf Platinblech geglühte, und der letzte, keiner Erhitzung ausgesetzte Theil, wurden, jedes für sich, in einem Reagenzglase in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silber versetzt, mit Ammoniak die Silberverbindung gefällt, und bei dem auf Platinblech geglühten ein rother, bei dem in der Glasröhre erhitzten ein gelbrother, und bei dem dritten ein gelber Niederschlag erhalten. Ich folgerte hieraus, daß die arsenigsaure Kalkerde in der Hitze, nach Maßgabe der Stärke und anhaltender Dauer derselben, ganz oder zum Theil in arseniksaure Kalkerde zersetzt wird, und daß, wenn, wie bei den ersten Reductionsversuchen, durch Silber keine Arseniksäure nachgewiesen werden konnte, dies daran liegt, daß der Niederschlag von arsenigsaurem Silber jenen versteckt.

Hierauf untersuchte ich das Verhalten der arsenigen Säure und Arseniksäure gegen verschiedene Reagentien, und besonders gegen die Metalloxyde, wozu ich, aufser den gewöhnlichen, auch Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan anwendete; aber keines derselben zeigte sich so entschieden vortheilhaft zur qualitativen Unterscheidung beider Säuren, als das Silberoxyd; alle übrigen gaben, etwa mit Ausnahme des Quecksilberoxyduls (unter Umständen, die ich später anführen werde), so annähernd ähnliche Niederschläge mit der arsenigen Säure und Arseniksäure, daß sie dem Silber weit nachstehen.

Es wurde nun das Verhalten der arsenigen Säure und Arseniksäure, wenn beide gemischt sind, gegen das Silbersalz untersucht, und zwar wählte ich die Verbindung derselben mit Kalkerde, weil man sie, fest erhalten, austrocknen und genaue Quantitätsbestimmungen damit anstellen kann, was selbst mit der Arseniksäure in Sub-

stanz kaum so gut angeht; die Kalisalze aber wählte ich deshalb nicht, weil ich einigen Zweifel gegen die Neutralität des von mir nach der gewöhnlichen Vorschrift angefertigten arsenigsauren Kalis haben mußte.

Zu einer Mischung von 10 arsenigsauren Kalk und 1 arseniksauren Kalk, die in Salpetersäure vollkommen gelöst wurden, setzte ich salpetersaures Silber und fällte sodann vorsichtig durch kaustisches Ammoniak; es entstand ein *vollkommen gelber Niederschlag*, in welchem die Gegenwart von Arseniksäure *nicht* zu erkennen war.

Bei einer Mischung von 10 arsenigsauren Kalk und 2 arseniksauren Kalk konnte, auf gleiche Weise behandelt, die Arseniksäure nicht nachgewiesen werden.

Bei einer Mischung von 12 arsenigsauren Kalk und 3 arseniksauren Kalk ebenfalls nicht.

Bei einer Mischung von 10 arsenigsauren Kalk und 5 arseniksauren Kalk entstand ein gelber, dann orange werdender Niederschlag.

Bei einer Mischung von 10 arsenigsauren Kalk und 10 arseniksauren Kalk entstand ein kaum röthlich werdender Niederschlag.

Bei einer Mischung von 10 arsenigsauren Kalk und 15 arseniksauren Kalk entstand ein röthlich gelber Niederschlag.

Bei einer Mischung von 5 arsenigsauren Kalk und 10 arseniksauren Kalk entstand, auf gleiche Weise behandelt, und zwar bei sehr vorsichtigem Zusetzen von verdünntem kaustischen Ammoniak, erst eine merklich gelbe Färbung, die die Flüssigkeit in Fäden durchzog und bald in's Röthliche überging; selbst bei einer Mischung von 4 arsenigsauren Kalk und 12 arseniksauren Kalk, und endlich bei einem Verhältniß von 2: 10 konnte auf diese Art bei der ersten Einwirkung des Ammoniaks die Gegenwart der arsenigen Säure noch erkannt werden <sup>1)</sup>.

1) Es gehört jedoch ein geschicktes Operiren und genaues Ver-

Ganz andere Erscheinungen zeigen sich aber, wenn man aus einer Mischung *vollkommen neutraler* arsenig-saurer und arseniksaurer Salze mit einem Silbersalze die Arseniksäuren präcipitirt, was hier natürlich ohne Beihülfe von Ammoniak geschieht.

Bei einer Mischung von 10 arsenigsauren und 1 arseniksauren Salzes wird nur der gelbe Niederschlag des arsenigsauren Silbers gefällt.

Bei einer Mischung von 10 arsenigsauren und 2 arseniksauren Salzes wird bei der ersten Einwirkung des Silbers eine rothe Färbung bemerkt, die sehr bald von der gelben verdeckt wird <sup>1)</sup>.

Bei einem Verhältniß von 10 arsenigsauren zu 5 arseniksauren Salzes zeigt sich erst sehr deutlich der rothe Niederschlag des arseniksauren Silbers, der sich sodann mit dem gelben zu einem gelbrothen Niederschlag mischt.

Bei einem Verhältniß von 10 arsenigsauren zu 10 arseniksauren Salzes ist nur die rothe Fällung des arseniksauren Silbers zu bemerken, die sich etwas in's Orange verändert.

Bei einem Verhältniß von 5 arsenigsauren zu 10 arseniksauren Salzes ist die arsenige Säure kaum noch zu bemerken, und bei 2 zu 10 entschwindet sie ganz der Wahrnehmung.

Es ist hierin ein, wenn leider auch nicht scharfes, doch, bei dem gänzlichen Mangel anderer genügender Agentien, noch immer willkommenes Mittel an die Hand gegeben, geringe Beimischungen der arsenigen Säure in einer größeren Menge Arseniksäure, und umgekehrt eine kleine Menge Arseniksäure unter einer größeren der ar-

trautseyn der Reactionerscheinungen dazu, um diese geringen Beimengungen arseniger Säure sicher zu erkennen.

1) Auch um diese Reaction zu beobachten muß man mit den Erscheinungen sehr genau vertraut seyn.

senigen Säure zu entdecken. Man wird, soll solch eine Untersuchung vorgenommen werden, sich eine, so genau als möglich neutrale Flüssigkeit verschaffen, darin auf Arseniksäure prüfen, den Niederschlag, wenn er sich zeigte, durch Salpetersäure lösen, und mit Ammoniak auf das zugleich Zugegenseyn von arseniger Säure prüfen. Vielleicht würde es nicht übel seyn, wenn die Umstände es sonst zulassen, die Säuren, um sie mehr zu isoliren und zugleich zu concentriren, an Kalk zu binden, und dann mit den Niederschlägen zu experimentiren, indem man sie so in Salpetersäure oder Essigsäure löst, das noch etwas derselben ungelöst zurückbleibt <sup>1)</sup>. Man hat hierbei zugleich den Vortheil eine quantitative Bestimmung beider Säuren möglich zu machen, von der ich sogleich sprechen werde.

Nachdem ich auf diese Art ein Mittel gefunden hatte, kleine Mengen Arseniksäure in einer größeren arseniger Säure nachzuweisen, war es mir auch möglich meine oben ausgesprochene Annahme über den Vorgang bei der Reduction der arsenigen Säure durch kaustische Kalkerde, wirklich zu bestätigen.

Es ließen sich aber aus den oben angegebenen Untersuchungen über die arsenigsaure Kalkerde, nämlich sich in der Hitze, je nach der Stärke und Dauer derselben, theilweis oder ganz in arseniksaure Kalkerde umzuwandeln, noch weitere Folgerungen ziehen.

Selbstbereitete arsenigsaure Kalkerde wurde vorsichtig getrocknet, in eine Glasröhre gethan und mit der Löthrohrflamme einer Glasbläserlampe anhaltend erhitzt; es sublimirte sich Arsenik, der weiter vorgetrieben wurde,

1) Sind organische Beimengungen zugegen, so haben die Untersuchungen wohl mehr ein toxikologisches Interesse, und dann möchte der Nachweis des Arseniks überhaupt von Wichtigkeit seyn, wo dann in den meisten Fällen das Abscheiden durch Schwefelwasserstoff und die Reduction durch kaustische Kalkerde vorzuziehen wäre.

um zu sehen, ob beim erneuten Anglühen ein ferneres Sublimiren von Arsenik stattfinden würde. Es geschah dieß in der That, und nachdem selbst über eine Viertelstunde anhaltend geblasen worden war, konnte die so erhitzte arsenigsaure Kalkerde nicht als vollkommen zersetzt angesehen werden. Die rückständige Kalkerde enthielt viel Arsensäure, aber auch noch merkbare Mengen arsenige Säure.

Es wurde eine Quantität trockner arsenigsaurer Kalkerde <sup>1)</sup> in einem Glasrohr so lange erhitzt, bis sich keine Feuchtigkeit mehr entfernte, sodann das Rohr vor der Kalkerde etwas ausgezogen, und die Erhitzung von Neuem so lange fortgesetzt, bis die etwas grau werdende Kalkerde, oder ein in dem engeren Theile der Glasröhre sich zeigender brauner Anflug, oder der eigenthümliche Geruch, der hier etwas empyreumatisches hat, die angehende Zersetzung der arsenigsauren Kalkerde anzeigt.

- 1) Die arsenigsaure Kalkerde zu diesen und den folgenden Versuchen wurde sehr vorsichtig auf folgende Weise bereitet: Frisch bereitetes Kalkwasser wurde in Flaschen gefüllt, sodann in Wasser gelöste arsenige Säure, so viel, dafs, der Berechnung nach, hinreichend Kalkwasser im Ueberschufs vorhanden war, zugegossen, die Flaschen bis an den Rand des Halses mit Kalkwasser vollgefüllt, verstöpselt, und einige Tage zur vollkommenen Ablagerung des arsenigsauren Kalkes hingestellt, darauf das Wasser mit einem Heber abgehoben, die Flaschen mit destillirtem Wasser vollgefüllt, geschüttelt, verkorkt, wieder hingestellt; nach gehöriger Ablagerung des arsenigsauren Kalkes das Wasser wieder abgehoben, noch einmal eben so mit destillirtem Wasser gewaschen, der abgelagerte arsenigsaure Kalk schnell auf ein Filter gebracht, noch etwas mit destillirtem Wasser ausgesüßt (bei zu vielem Auswaschen hat man bedeutenden Verlust, da sich der arsenigsaure Kalk, und, wie es scheint, noch mehr der arseniksaure Kalk und der arsenigsaure Baryt, nicht unbedeutend in Wasser lösen), noch feucht vom Filter abgenommen, um keine Papierfasern beizumengen, und getrocknet. Der noch feuchte arsenigsaure Kalk löste sich stets ohne Brausen in Säuren, aber sobald er trocken war geschah die Lösung, trotz aller Vorsicht mit einigem Brausen.

Hierauf wurde dieselbe in einem Platinschälchen rasch gewogen, auf der Berzelius'schen Lampe heftig geglüht, wobei sich die entweichenden Dämpfe des (durch atmosphärische Luft in arsenige Säure umgewandelten) Arsens bemerkbar ließen, wiederum gewogen, und der Gewichtsverlust als verflüchtigtes Arsenmetall in Rechnung gebracht. Der Rückstand verhielt sich ganz wie arseniksaure Kalkerde.

Eine Quantität selbstbereiteter *arseniksaurer* Kalkerde wurde in einem Glasrohr so lange erhitzt, bis sie keine Feuchtigkeit mehr abgab, darauf anhaltend in der Löthrohrflamme einer Glasbläserlampe bis zum Erweichen des Glases erglüht, jedoch weder eine Sublimation von Arsenmetall noch eine andere Veränderung bemerkt.

Eine andere Quantität arseniksaurer Kalkerde wurde, wie es bei der arsenigsauren geschah, frei von Feuchtigkeit gemacht, auf einem Platinblech gewogen und über der Berzelius'schen Lampe anhaltend geglüht; sie zeigte nach dem Glühen keinen Gewichtsverlust.

Die Versuche bestätigen meine Vermuthung vollkommen, daß sich die arsenigsaure Kalkerde bei geeigneter Hitze vollkommen in arseniksaure und kaustische Kalkerde zerlegt; daß sich die arseniksaure Kalkerde in der Hitze nicht verändert, und daß somit ein leichtes Mittel an die Hand gegeben ist, beide Säuren quantitativ zu bestimmen, wenn sie gemischt vorkommen. Eine Reihe von Versuchen sollte mich belehren, ob sich wirklich die beim Glühen entweichende Menge Arsenik aus der arsenigsauren Kalkerde, der nach der Berechnung gefundenen nähert.

Zwölf Glühversuche, theils auf Platinblech über der Flamme der Berzelius'schen Lampe, theils in kleinen Porcellankruken im Kohlenfeuer vorgenommen, gaben mir keine ganz genügenden Resultate. Im Mittel verhielt sich die Menge des entwichenen Arsens wie 14

oder 15 auf 100, wo hingegen die Berechnung einen Verlust von 19 auf 100 ergibt.

Um die Ursach dieser Differenz zu ermitteln, schritt ich zur Analyse des arsenigsauren Kalkes selbst.

Eine mit oben angedeuteter Vorsicht selbst bereitete arsenigsaure Kalkerde (die gleichwohl, mit einer Säure übergossen, ziemlich lebhaft aufbrauste) wurde in einer Porcellanschale so lange einer Temperatur von 30° bis 40° ausgesetzt, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor. Zwanzig Gran wurden in Salpetersäure gelöst, und so lange Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis alles Arsenik gefällt war. Das Schwefelarsenik wurde auf einem Filter so lange gewaschen, bis oxalsaures Ammoniak keine Spur von Kalk mehr nachwies. Die so von der arsenigen Säure befreite, nur noch salpetersauren Kalk enthaltende Flüssigkeit wurde durch Abdampfen auf ein geringes Volum gebracht, Schwefelsäure im Ueberschuß und dann eine angemessene Quantität Alkohol von 96 Proc. hinzugesetzt, wodurch sämmtlicher Kalk als schwefelsaurer Kalk abgeschieden wurde, den man nach dem Trocknen glühte. Das Schwefelarsenik blieb so lange einer Temperatur von 30° R. ausgesetzt, bis es nichts mehr an Gewicht verlor; darauf wurde es in eine genau gewogene Glasröhre gethan, behutsam erhitzt, um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, und dann die Temperatur bis zum anfangenden Schmelzen erhöht. Es bildete sich hierbei eine sehr geringe Menge arsenige Säure, die wohl übersehen werden durfte, da sie kaum einen Milligramm betragen mochte.

Auf diese Weise erhielt ich 14,8 Schwefelarsenik und 16,9 geglühten schwefelsauren Kalk. Diese entsprechen:

	11,88 arsenige Säure,
	9,01 kausische Kalkerde, u. es kommt
mithin für Wasser	1,11 in Rechnung
	<hr/> 20,00.

Da es möglich war, dafs bei der Anwendung von Salpetersäure zum Auflösen des lufttrocknen arsenigsauren Kalkes durch Schwefelwasserstoffgas neben dem Schwefelarsenik zugleich etwas Schwefel mit niedergefallen seyn könnte, so wurde zu einer zweiten Analyse der arsenigsaure Kalk in Essigsäure gelöst. Zwanzig Gran arsenigsaurer Kalk gaben, im übrigen wie oben behandelt, 14,4 Schwefelarsenik und 16,7 geglühten schwefelsauren Kalk, und diese entsprechen:

11,54 arsenige Säure,
6,92 kaustische Kalkerde und
1,54 Wasser
<hr/> 20,00.

Vergleicht man die Mengen der Sauerstoffatome, nämlich die der arsenigen Säure mit 2,80, die der kaustischen Kalkerde mit 1,94, und die des Wassers mit 1,36, so nähern sie sich in der That einem Verhältnifs von  $3 : 2 : 1\frac{1}{2}$ .

Da diese Analyse etwas von der obigen abweicht, indem die arsenige Säure viel geringer ausfällt, so wurde noch eine dritte veranstaltet, welche aus 20 Gran in Essigsäure gelöster Kalkerde, 14,3 Schwefelarsenik und 16,9 schwefelsauren Kalk gab, und also:

11,45 arseniger Säure
7,01 kaustischer Kalkerde und
1,54 Wasser entspricht
<hr/> 20,00.

Aufserdem wurde noch einmal aus 5 Gran arsenigsaurer Kalkerde der Kalk mit 4,3 schwefelsaurem Kalk bestimmt,



welcher Werth sich dem in den anderen Analysen gefundenen sehr nähert.

Auch das chemisch gebundene Wasser wurde noch einigemal direct bestimmt, auf eine schon oben angegebene Weise, durch Erhitzen des lufttrocknen arsenigsauren Kalkes in einer Glasröhre, bis keine Feuchtigkeit mehr entweicht, und die arsenigsaure Kalkerde eben beginnen will sich zu zersetzen, und einmal bei 11 Gran mit 0,8, und ein ander Mal bei 15 Gran mit 1,0 gefunden, Werthe, die sich den oberen, durch Verlust bestimmten, ziemlich nähern.

Im Mittel ausgedrückt, würden also 20 Gran arsenigsaurer Kalkerde bestehen aus:

11,50 arseniger Säure,  
6,96 kaustischer Kalkerde und  
1,54 Wasser

und hieraus in 100 der wasserfreie arsenigsaure Kalk bestehen aus:

62,30 arseniger Säure und  
37,70 kaustischer Kalkerde,

---

100,00,

und der wasserhaltige aus:

57,50 arseniger Säure  
34,80 kaustischer Kalkerde und  
7,70 Wasser

---

100,00.

Nach den Resultaten der Analyse verhält sich in 100 wasserfreier arsenigsaurer Kalkerde der Sauerstoff der arsenigen Säure zu dem der Kalkerde wie 15,07 zu 10,58, also annähernd wie 3 : 2, und in 100 wasserhaltigem arsenigsauren Kalk verhalten sich die Sauerstoffmengen der arsenigen Säure, Kalkerde und Wasser wie 13,19 : 9,77 : 6,84, also annähernd wie 3 zu 2 zu  $1\frac{1}{2}$ . Auch nähert sich die Zusammensetzung der wasserfreien arse-

nigsauren Kalkerde in 100 ziemlich der von Oengren, in den Tabellen zu der neusten Auflage von Berzelius Chemie, berechneten, wenn auch die Sauerstoffatome nicht so übereinstimmen wie dort. Die wasserhaltige arsenigsaure Kalkerde findet sich in jenen Tabellen nicht berechnet, obgleich Berzelius angiebt, daß die arsenigsaure Kalkerde chemisch gebundenes Wasser enthält.

Da die Analyse keinen Aufschluß über die Ursache der Differenz der durch Versuche gefundenen Mengen entweichenden Arseniks, wenn man die arsenigsaure Kalkerde glüht, von denen durch Berechnung gefundenen, lieferte, so stellte ich von Neuem Glühversuche unter verschiedenen Bedingungen an. Aus einer Reihe derselben konnte ich schliessen, daß, wenn man die arsenigsaure Kalkerde in einem Platinschälchen glüht, keine sicheren Resultate erhalten werden. Das freiwerdende Arsenik verbindet sich mit dem Platin und greift dieses erstaunlich stark an; ferner werden die Resultate unsicher, wenn man das Glühen in tiefen Gefäßen vornimmt. Das Arsenikmetall verflüchtigt sich sehr schwer in der Atmosphäre seines eigenen Dampfes, daher kommt es, daß man in einer Glasröhre die arsenigsaure Kalkerde nur unvollkommen zersetzen kann, wenn auch noch so lange, selbst bis zum Erweichen des Glases erhitzt wird<sup>1)</sup>; hingegen geschieht die Zersetzung der arsenigsauren Kalkerde in flachen Gefäßen, wo sich das Arsenik sogleich zur arsenigen Säure umwandeln kann, ziemlich leicht. Die

1) Ich wollte die Quantität des entweichenden Arseniks direct bestimmen, indem ich den arsenigsauren Kalk in einem Glaskölbchen mit sehr langem, röhrenförmigem und gebogenem Halse in einem Schmelztiegel der Hitze eines heftigen Kohlenfeuers aussetzte, wobei das Kölbchen sehr lebhaft roth glühte. Der Versuch mißlang, da selbst nach stundenlangem Glühen nur eine verhältnißmäßig geringe Menge Arsenik abgeschieden war. Bei offenen Gefäßen war die Vertreibung des Arseniks in sehr kurzer Zeit vollendet.

Erhitzung muß anhaltend und so heftig als möglich seyn, sonst ist die Zersetzung nicht vollkommen; es begegnete mir einigemal, daß die geglühte arsenigsaure Kalkerde, wenn sie nach dem Erkalten noch einmal heftig erhitzt wurde, von Neuem einen geringen Gewichtsverlust erlitt.

Ich bediente mich theils einer kleinen, sehr dünnen, flachen Porcellanschale, und mit noch besserem Erfolge des ausgesprengten Bodens eines kleinen, sehr dünnen Glaskolbens von strengflüssigem Glase, und liefs die Erhitzung so vor sich gehen, daß das Schälchen dem spitzen Flammenkegel der Berzelius'schen Lampè ausgesetzt wurde, welcher durch unmittelbares Uebereinandersetzen der beiden Schornsteine stark verlängert wurde, und fast mit der Intensität einer Löthrohrflamme wirkte. Einige Versuche wurden auch in flachen Porcellanschalen im Kohlenfeuer vorgenommen.

Auf diese Art erhielt ich beim Glühen der vorsichtig von allem chemisch gebundenen Wasser, durch Erhitzen in einer Glasröhre, befreiten arsenigsauren Kalkerde folgende Resultate:

	verloren beim Glühen:	sollen nach der Berechnung verlieren:
5,0 Gran	0,85	0,94
7,2 -	1,2	1,3
10,0 -	1,7	1,8
9,0 -	1,4	1,6
17,7 -	3,1	3,3
20,0 -	3,3	3,7.

In einem flachen Porcellanschälchen im Kohlenfeuer geglüht:

15,0 -	2,6	2,7
22,5 -	4,0	4,2.

In diesen Versuchen nähern sich die Quantitäten des entweichenden Arseniks ziemlich denen nach meiner Analyse des wasserfreien arsenigsauren Kalkes berechneten. Die

durch Glühen im Kohlenfeuer angestellten Versuche sind mit vielen Schwierigkeiten verbunden, weil, wenn das Schälchen bedeckt wird, die Zersetzung schwieriger von Statten geht, und wenn diess nicht geschieht, leicht Stückchen Kohle hineinfliegen, wodurch der Versuch verdorben wird.

Noch will ich bemerken, daß bei dem Erhitzen des arsenigsauren Kalkes, um ihn wasserfrei zu machen, mit vieler Vorsicht verfahren werden muß, weil es in der That scheint, als könnten in der Atmosphäre von Wasserdampf merkbare Spuren Arsenik, ohne sich anders als durch den Geruch zu erkennen zu geben, entweichen <sup>1)</sup>. Es scheint mir daher zweckmäßiger die Erhitzung nicht so weit zu treiben, bis der arsenigsaure Kalk eine graue Farbe annimmt, oder bis sich die ersten Spuren sublimirten Arseniks anlegen, weil es dann nicht unwahrscheinlich ist, daß bereits ein Theil Arsenik sich entfernt hat.

Man wird also, wie es aus meinen Versuchen resultirt, wirklich aus dem Verluste, welchen die wasserfreie arsenigsaure Kalkerde beim hinreichend starken Glühen erleidet, auf eine bestimmte, demselben correspondirende Menge arseniger Säure schließen können, und also auch wieder auf eine bestimmte Menge arsenigsaurer Kalkerde, und zwar werden, in einer runden Zahl ausgedrückt, 100 Th. wasserfreie arsenigsaure Kalkerde 17 Theile Arsenik verlieren; 1 Theil Verlust also auf 5,8 arsenigsaure Kalkerde oder auf 3,6 arseniger Säure hinweisen. Da nun die arseniksaure Kalkerde sich beim Glühen nicht verändert, so kann man ebenfalls in einem Gemisch von wasserfreier arsenig- und arseniksaurer Kalk-

1) Die ersten Mengen freiwerdenden Arseniks kündigen sich, wie ich schon einmal erwähnte, durch einen gewissermaßen empyreumatischen, dem Tabacksöle etwas ähnlichen Geruch an. Einen gleichen Geruch bemerkte ich beim Glühen des von den Zahnärzten zum Plombiren gebrauchten Blattzinns, und schloß daraus, daß dieses etwas Arsenik enthalten möge.

erde durch den Glühverlust den Gehalt an arsenigsaurer Kalkerde bestimmen.

Endlich ist es klar, daß man auch in einem, in unbekanntem Verhältnissen zusammengesetzten Gemisch von arseniger Säure und Arseniksäure, beide Säuren quantitativ bestimmen kann, wenn sie mit der nöthigen und gehörigen Vorsicht mit Kalkwasser gefällt, darauf die Niederschläge mit der gehörigen Vorsicht vom chemisch gebundenen Wasser befreit und dann geglüht werden. Ein Uebelstand ist der, daß man die arsenig- und arseniksaure Kalkerde nicht auswaschen darf, ohne bedeutenden Verlust zu erleiden; bedenkt man indessen, wie wenig kaustische Kalkerde, bei der geringen Löslichkeit derselben in Wasser, überhaupt zurückbleiben kann, so scheint dies wohl übersehen werden zu dürfen.

Man sieht leicht ein, daß diese quantitative Bestimmung nicht zulässig ist, wenn der arsenigsaure Kalk zugleich unbekannte Mengen phosphorsauren oder kohlen-sauren Kalkes, oder wohl gar organische Beimengungen enthält <sup>1)</sup>.

---

Der stete Gehalt an Kohlensäure, welchen die arsenigsaure Kalkerde, wenn man sie durch Fällen der ar-

- 1) Ich wollte einen Versuch machen, aus dem heftig geglühten arsenigsauren Kalk, durch Versetzen mit Schwefelsäure und erneu-tem Glühen, die Arseniksäure auszutreiben, und somit durch Berechnung ihre Menge zu finden. Der Versuch gelang nicht, aber das Resultat des Experiments war zu eigenthümlich, um es zu übergehen. Beim Glühen entwich erst die überschüssige Schwefelsäure, alsdann *Arseniksäure*, die ich an eine Porcellanschale anschlagen liefs, und durch Silber und Schwefelwasserstoff erkannte. Es zeigt dies, *daß nicht immer die Arseniksäure beim Glühen in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt*. Nach lang fortgesetztem Glühen (das erst in einem Porcellantiegel, dann, um die Hitze heftiger zu machen, in einem Platintiegel vorgenommen wurde) untersuchte ich, als kein Gewichtsverlust mehr bemerkt wurde, den Rückstand und fand, daß er nach Schwefelwasserstoff

senigen Säure mit überschüssigem Kalkwasser bereitet nach dem Trocknen zeigt, so wie ihre Zusammensetzung (Berzelius giebt ihr das Zeichen  $\text{Ca}^2\text{As}$ ) ließen fast mit Gewißheit vermuthen, daß dies eine basische Verbindung sey, in der aber der eine Theil Kalk so schwach gebunden ist, daß er sich bald eine gewisse Quantität Kohlensäure aus der Luft aneignet. Um mir neutralen arsenigsauren Kalk zu bereiten, verfertigte ich mir, durch anhaltendes Digeriren von Aetzammoniak mit arseniger Säure, möglichst neutrales arsenigsaures Ammoniak, und fällte mit demselben reines Chlorcalcium. Die Ausbeute, welche man bei dieser Art von Bereitung der arsenigsauren Kalkerde erhält, ist, bei der großen Auflöslichkeit derselben in Chlorwasserstoff-Ammoniak, nur gering. Am zweckmäßigsten verfährt man so, daß man der Chlorcalciumlösung so lange arsenigsaures Ammoniak zusetzt, als noch eine Fällung dadurch bewirkt wird, dann von der, über dem abgelagerten Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit etwas in ein Reagenzglas thut, und versucht, ob kaustisches Ammoniak noch ferner arsenigsaure Kalkerde fällt, und wie viel man hinzusetzen kann, dann dieselbe präcipitirt, schnell auf ein Filtrum bringt und auswäscht. Thut man zu viel Ammoniak hinzu, und glaubt dann durch Chlorwasserstoffsäure dasselbe abstumpfen zu können, so löst sich immer mehr und mehr von der arsenigsauren Kalkerde auf, die verloren geht. Der Niederschlag muß dann auf dem Filter so lange gewaschen werden, bis das Silber keine Chlorwasserstoffsäure mehr anzeigt (es fällt zugleich arsenigsaures Silber mit nieder, welches sich aber in Salpetersäure löst, wogegen das Chlorsilber darin unlöslich ist). Leider geht auch hier-

roch, mit Säuren, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, aufbraute, Schwefelarsenik fallen ließ (also wahrscheinlich ein Schwefelarsenikcalcium gebildet worden war) und noch schwefelsaure Kalkerde enthielt.

hierbei wieder, bei der Schwierigkeit, mit der das Chlorwasserstoff-Ammoniak, ausgewaschen, und der Leichtigkeit, womit die arsenigsaure Kalkerde aufgelöst wird, viel verloren. Wendet man statt des Chlorcalcium essigsäure Kalkerde an, so wird zwar mehr arsenigsaure Kalkerde gewonnen, aber das entstehende essigsäure Ammoniak ist noch schwieriger auszuwaschen wie das Chlorwasserstoff-Ammoniak und so wird wieder dabei ein großer Verlust erlitten.

Nachdem die auf diese Weise dargestellte arsenigsaure Kalkerde vollkommen ausgestüft war, unterschied sie sich schon beim Trocknen, was nicht auf dem Filter vorgenommen wurde, um keine Papierfasern einzumengen, von der durch Kalkwasser bereiteten: sie war weniger voluminös und gab nach dem Trocknen ein lockereres Pulver, wo hingegen jene eine feste, schwerer zerreibliche Masse zurückläßt.

Nachdem sie in einer Temperatur von 30° bis 40° R. lufttrocken gemacht worden war, löste sie sich in Säuren vollkommen, ohne die geringste Gasentwicklung, auf.

Es wurde das chemisch gebundene Wasser in diesem arsenigsauren Kalke einigemal auf die oben bemerkte Weise direct bestimmt, und bei 12 Gran mit 0,5, bei 9 Gran mit 0,4 gefunden. Der so wasserfrei gemachte arsenigsaure Kalk wurde noch heiß gewogen, und sodann anhaltend und heftig geglüht. Es verloren

5,0 Gran	0,9 Gran
6,6	- 1,2 -
9,0	- 2,0 -

Diese Verluste, mit den früheren verglichen, welche die durch Kalkwasser gefällte arsenigsaure Kalkerde beim Glühen erlitt, fallen offenbar größer aus.

Fünfzehn Gran dieses lufttrocknen arsenigsauren Kalke wurden in Essigsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff die arsenige Säure gefällt, das gewonnene Schwefelarsenik auf ein Filter gebracht, so lange ausgestüft, bis in

dem Ausstüßwasser kein Kalk mehr enthalten war, getrocknet, und alsdann so lange der Temperatur eines warmen Stubenofens ausgesetzt, bis es nicht mehr an Gewicht verlor. Die Flüssigkeit, aus welcher das Schwefelarsenik gefällt worden war, wurde, nebst den Ausstüßwassern, bis zu einem geringen Rückstand abgedampft, Schwefelsäure im Ueberschuß und sodann eine geeignete Menge Alkohol von 96 Procent hinzugesetzt, um allen schwefelsauren Kalk zu fällen. Derselbe wurde sodann geglüht und gewogen. Das Schwefelarsenik wurde in eine Glasröhre gethan, und so lange erhitzt, bis es anfang zu schmelzen, wobei noch eine geringe Menge Wasser entwich. Auf diese Art erhielt ich aus 15 Gran lufttrockner arsenigsaurer Kalkerde:

7,5 schwefelsauren Kalk und 14,2 Schwefelarsenik.  
Diese entsprechen aber:

11,38 arseniger Säure,  
3,11 kaustischer Kalkerde, und folglich  
0,51 Wasser.

15,00.

In diesen Bestandtheilen der arsenigsauren Kalkerde entsprechen die Sauerstoffmengen

der arsenigen Säure: 2,742,  
der Kalkerde: 0,873,  
und des Wassers: 0,453,

und stimmen auf eine höchst erfreuliche Weise mit dem Begriff einer neutralen arsenigsauren Kalkerde, in der die Sauerstoffmenge der arsenigen Säure zu der der Kalkerde sich wie 3 zu 1 verhält, und die ein halbes Atom Wasser enthalten würde, überein.

In 100 würde also die wasserfreie neutrale arsenigsaure Kalkerde zusammengesetzt seyn aus:

78,53 arseniger Säure und  
21,47 kaustischer Kalkerde.

100,00



und die wasserhaltige aus:

75,86 arseniger Säure,  
20,74 kaustischer Kalkerde und  
3,40 Wasser.

---

100,00.

Die Formeln, welche sich für diese beiden Verbindungen der arsenigen Säure mit der Kalkerde geben lassen, werden also für die basische:



und für die neutrale  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} \frac{1}{2} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  seyn.

Nach der Analyse des wasserfreien arsenigsauren Kalkes, fällt der Gewichtsverlust, welchen, nach den oben angegebenen Versuchen, die wasserfreie neutrale arsenigsaure Kalkerde beim hinreichend heftigen Glühen erleidet, nämlich 20,6 Gran mit 4,1 Gran, sehr annähernd dem, durch Berechnung gefundenen Verluste, nämlich 4,5, aus.

Es wurde nun noch das Verhalten der arsenigen Säure, wenn sie in Gasform durch andere, mehr oder weniger starke, glühende Basen streicht, untersucht.

Läfst man arsenige Säure durch glühendes Bleioxyd streichen, so wird sie in dem Augenblicke, wo sie durch dasselbe getrieben wird, mit einiger Heftigkeit vom Bleioxyd gebunden; die ganze Masse kommt sehr schnell in glühendem Fluß. Je nachdem das Verhältniß beider Stoffe zu einander gewählt war, findet man nach dem Erkalten etwas Blei reducirt, oder eine geringe Menge Arsenik sublimirt, oder war das Verhältniß gerade so getroffen, daß sich arsenigsaures Bleioxyd bildet, so findet man dieses allein, ohne irgend eine weitere Abscheidung, als schwefelgelbe, emaille oder glasartige, leichtflüssige Masse. Das arsenigsaure Bleioxyd verändert sich selbst bei der größten Hitze gar nicht, wie so viele ähnliche, später zu be-

schreibende Verbindungen der arsenigen Säure mit Metalloxyden, und scheint mit dieser Eigenschaft allein dazustehen.

Wird arsenige Säure in Gasgestalt durch kaustische, frisch geglühte und selbst glühende Magnesia getrieben, so wird sie gebunden. Zu diesen Versuchen wurde die arsenige Säure in dem Glasrohre erst von allem Wasser befreit, dann bis zur angehenden Sublimation erhitzt. Hierauf wurde das Glasrohr mit frisch ausgeglühter kaustischer Magnesia gefüllt, diese mit einem dünnen Stabe fest über der arsenigen Säure zusammengedrückt, und damit so lange fortgefahren, bis das 6- bis 8fache Volum der arsenigen Säure an fest zusammengedrückter kaustische Magnesia eingetragen war; alsdann kam der Pfropfen von kohlen saurem Natron vor, um das Vortreiben der Masse zu verhindern. Das Erhitzen geschah ganz ähnlich wie bei der Reduction der arsenigen Säure durch kaustische Kalkerde. Es konnte aber hierbei nicht, wie bei jener, unter übrigens ganz gleichen Umständen, Arsenik reducirt erhalten werden, eben so wenig sublimirte sich arsenige Säure, sondern es blieb dieselbe fest gebunden. Wurde aber nachher die gebildete arsenigsaure Magnesia aus dem Glasrohr herausgenommen und in einem anderen durch heftiges Glühen vor der Löthrohrflamme der Glasbläserlampe erhitzt, so sublimirte sich etwas metallisches Arsenik, aber wieder nicht so viel, als unter gleichen Umständen bei der arsenigsauren Kalkerde. Wurde endlich die arsenigsaure Magnesia auf einem Platinblech über der Flamme der Berzelius'schen Lampe heftig und anhaltend geglüht, so wurde sie nur zum Theil, nie vollkommen, in arseniksaure Magnesia verwandelt. Es geht hieraus hervor, daß sich die arsenigsaure Magnesia in der Hitze nicht wie die arsenigsaure Kalkerde verhält.

Nachdem dies ermittelt worden war, mußte es auch interessant seyn comparative Versuche anzustellen, wie

sich Schwefelarsenik, durch glühende kaustische Magnesia getrieben, verhalten würde.

Hierüber habe ich eine große Reihe von Versuchen angestellt, aus denen im Allgemeinen resultirt, daß Schwefelarsenik, durch kaustische Magnesia getrieben, *nicht* reducirt wird; es kommt dies besonders daher, weil das Magnesium, im Gegensatz vom Calcium und anderen Erdmetallen, so äußerst schwierig mit dem Schwefel zu verbinden ist. Sollen diese Versuche überhaupt zu einem Resultate führen, so muß das Schwefelarsenik vorher bis zum angehenden Schmelzen erhitzt werden, darauf die kaustische, frisch geglühete Magnesia, so fest als es irgend möglich ist, darüber bis zu einem 10 bis 12 Volum eingestampft, und dann ein fest ansitzender Pfropfen von Soda vorgelegt werden; geschieht dies nicht, so wird beim Erhitzen jedesmal die ganze Masse mit Gewalt aus der Röhre geschleudert, ohne daß irgend eine Einwirkung des Schwefelarseniks auf die Magnesia, eintreten könnte. Werden aber diese Vorsichtsmaßregeln beobachtet, so treten andere Uebelstände ein; es werden nämlich, wenn die Glasröhren nicht hinreichend stark und gleichmäßig dick sind, dieselben oft zertrümmert, der Arbeiter häufig der Gefahr, von Glassplittern verletzt zu werden, ausgesetzt, und mit gefährlichen Arsenikdämpfen belästigt. Gleichwohl gelang es mir, bei der Mehrzahl meiner Versuche die Arbeit ohne Störung durchzuführen. Es ist hierbei merkwürdig zu beobachten, wie das Schwefelarsenik willig den Raum, welchen die Magnesia einnimmt, durchdringt, aber den heftigsten Widerwillen zeigt, über diese in den freien Raum der Glasröhre einzutreten <sup>1)</sup>,

1) Mit aller Hefigkeit vorgetrieben, beschreibt sie einen förmlichen Ring am Ende der Magnesia, und diese nimmt dabei in dem schmalen, nicht durchdrungenen Theile eine etwas bläuliche Farbe an. Nur durch Combination der Löthrohrflamme mit der der Berzelius'schen Lampe, wodurch der ganze gefüllte Raum der Glasröhre zum Glühen gebracht wurde, konnte Schwefelarsenik in den freien Raum der Glasröhre getrieben werden.

sondern lieber, anstatt nach dem kälteren Theil der Glasröhre zu gehen, in die Spitze derselben, wenn diese auch gleich stark erhitzt ist, zurücktritt, obgleich der Pfropfen von Soda, wie ich aus mehrfachen Versuchen weiß, locker genug ist, um es durchzulassen. Wenn auf diese Art längere Zeit hindurch das Schwefelarsenik durch die kaustische Magnesia hin und hergetrieben worden war, und darauf die Masse untersucht wurde, so hatte sich in vielen Fällen ein geringer Theil Schwefelmagnesium gebildet, welches dadurch erkannt wurde, daß die Magnesia mit Wasser angerührt und dann mit einer Säure versetzt, deutlich den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas entwickelte. Die Soda hatte hieran, wie man vielleicht glauben möchte, keinen Antheil, weil ich nur den von der Soda weit entfernten Theil der Magnesia untersuchte. Hatte die Magnesia von dem beigemengten Schwefelarsenik eine gelbe Farbe, so verschwand diese beim Erhitzen gänzlich. Einigemal bildete sich bei meinen Versuchen in der Spitze der Röhre, da wo die Magnesia und das Schwefelarsenik sich begränzten, eine Masse, die meine Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahm, aber sich nur unter schwierigen Umständen und in geringer Menge erzeugt: nämlich dann, wenn das Schwefelarsenik sehr rasch durch die Magnesia getrieben wurde. Sie war fest, hart, spröde, von leberbrauner Farbe, im Bruch glänzend. Im Wasser löste sie sich nicht auf, mit Säuren übergossen entwickelte sie keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff. In einer Glasröhre erhitzt sublimirte sich rothes Schwefelarsenik. In einem Porcellanschälchen erhitzt entwich erst Schwefelarsenik, darauf, vom Feuer genommen, entzündete sich die Masse von selbst, und brannte mit einem blendend weißen Erglügen, den Geruch nach Arsenik ausstossend; es blieb eine weiße Substanz zurück, die sich wie arseniksaure Magnesia verhielt. Es möchte scheinen, als sey diese Masse durch Zusammenschmelzen von Schwefelarsenik und Magnesia gebil-

det, wenn dagegen nicht die Beobachtung stritte, daß sich diese beiden Stoffe nicht zusammenschmelzen lassen, es sey denn sie bilden eine chemische Verbindung. Wäre dieß letztere der Fall gewesen, so möchte man sie vielleicht für ein arsenigschwefliges Schwefelmagnesium ansehen dürfen, welche Ansicht ich keinesweges behaupten, sondern nur aussprechen will, da, nach Berzelius, dieses Doppelsalz leicht löslich ist.

Wenn arsenige Säure durch glühendes Bleisuperoxyd, oder Mangansuperoxyd getrieben wurde, so entwich im ersten Falle Sauerstoff, und es bildete sich arsenigsaures Blei, im zweiten entwich Sauerstoff, und es fand keine Vereinigung statt.

---

Da aus meinen Versuchen sich das eigenthümliche Verhalten der arsenigsauren Kalkerde in der Hitze, sich im Arsenikmetall und in ein arseniksaures Salz zu zerlegen, des arsenigsauren Bleioxyds, unverändert zu bleiben, der arsenigsauren Magnesia, unvollkommen zersetzt zu werden, ergeben hatte, so untersuchte ich in gleicher Beziehung auch noch andere wichtige Verbindungen der arsenigen Säure.

*Arsenigsaures Silberoxyd.* Dieses gelbe Salz wird beim Erwärmen leicht schwarz. Befreit man es, so viel es seyn kann, bei gelinder Wärme, ohne daß die Farbe sich verändert, vom Wasser, und erwärmt es dann in einer Glasröhre behutsam, so findet man, daß das Uebergehen aus der gelben Farbe in die schwarze zugleich mit einer merklichen Abscheidung von arseniger Säure verbunden ist, außerdem wird auch noch Wasser frei, so daß die Veränderung der Farbe nicht allein einem Verlust von sehr schwach chemisch gebundenem Wasser, sondern auch von einer geringen Menge arseniger Säure zuschreiben ist. Wird alsdann der Rückstand mit der Löhrohrflamme der Glasbläserlampe bis zum Er-

weichen des Glases erhitzt, so sublimirt noch mehr arsenige Säure; es bleibt ein röthlicher Rückstand, der, zerrieben, ein rothes Pulver giebt, aus welchem, in Wasser suspendirt, verdünnte Salpetersäure arseniksaures Silber auszieht, das wieder durch Ammoniak gefällt werden kann, und Silbermetall, frei von Arsenik, zurückläßt. Hieraus ergiebt sich, daß arsenigsaures Silber in der Hitze vollkommen in arsenige Säure, welche entweicht, in arseniksaures Silber (die zurückgebliebene arsenige Säure nimmt, um Arseniksäure zu bilden, den Sauerstoff von einem Theil Silberoxyd) und in Silbermetall zersetzt wird, eine, den vorigen Versuchen gegenüber, gewiß sehr interessante Erscheinung. Diese Versuche wurden mehrere Male stets mit demselben Erfolge wiederholt. Das metallische Silber war weiß, glänzend, und liefs sich, wenn es ganz frei von arseniksaurem Silber war, mit dem Löthrohr, ohne Entweichen eines nach Knoblauch riechenden Dampfes auf Kohle zu einer Kugel zusammenschmelzen <sup>1)</sup>).

*Arsenigsaures Kupferoxyd* in einer Glasröhre erhitzt, liefs eine bedeutende Menge arseniger Säure sublimiren, während seine grüne Farbe sich in eine schwärzliche umänderte, und es zugleich chemisch gebundenes Wasser verlor. Der Rückstand, mit der Glasbläserlampe bis zum Erweichen des Glases erhitzt, schmolz zusammen und veränderte sich nicht weiter. Er hatte ein braunes Ansehen, gab, zerrieben, ein braunes Pulver, aus welchem Salpetersäure arseniksaures Kupfer, welches

- 1) Wurde arseniksaures Silber in einer Glasröhre erhitzt, so erlitt es keine Veränderung. Die zusammengeschrnolzene Masse löste sich leicht in verdünnter Salpetersäure und ohne Gasentwicklung auf, mit Hinterlassung eines höchst geringen weissen Rückstandes. Wurde arseniksaures Silber vor der Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt, so verdampfte Arsenik, und es blieb ein arsenikhaltiges Silber zurück, dessen Oberfläche trübe und buntfarbig angelaufen aussah. Das arsenikfreie Silber hat eine klare glänzende Oberfläche.

sich in seiner Farbe, als es durch Ammoniak gefällt wurde, etwas dem arsenigsauren Kupfer näherte, aufnahm. Nachdem mit Salpetersäure hinreichend digerirt war, blieben feine gelbliche Krystallchen zurück, welche, mit dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, Arsenik entweichen und Arsenikkupfer zurückliessen. Arseniksaures Kupfer, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, liess unter Aufwallen Arsenik entweichen, und es blieb Arsenikkupfer zurück, welches leicht in Kugeln floss, aussen eine röthliche, innen eine weisse Farbe besafs.

*Arsenigsaures Platinoxyd-Ammoniak.* Wenn man zu einer Platinchloridlösung arsenige Säure setzt, so bildet sich kein Niederschlag; wird dann aber vorsichtig kaustisches Ammoniak hinzugefügt, so bildet sich ein gelbes Präcipitat, welches bald eine lauchgrüne Farbe annimmt, die es auch beim Trocknen behält. Diese Verbindung, in einer Glasröhre erhitzt, liess arsenige Säure und Salmiak sublimiren, welche beiden Stoffe mit Leichtigkeit, wenn man sie in Wasser auflöst, nachgewiesen werden können. Im Rückstand blieb metallisch fein zertheiltes Platin zurück, ohne eine Spur einer arseniksauren Verbindung. Die hier vielleicht im ersten Augenblick etwas auffallend erscheinende Reduction des Platins ist durch das Ammoniak leicht zu erklären. Aus der, neben der arsenigen Säure zugleich mit stattfindenden Sublimation von Salmiak, obgleich das Platinsalz sehr gut ausgewaschen worden war, vermute ich, dafs es eine Verbindung von arsenigsaurem Platin mit Platinchlorid-Ammoniak, oder von arsenigsaurem Platin mit Salmiak gewesen sei.

*Arsenigsaures Eisenoxyd.* Bereitet man sich arsenigsaures Eisenoxyd, indem man zu einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd arsenigsaures Ammoniak, oder erst arsenige Säure und dann vorsichtig Ammoniak zusetzt, so erhält man ein gelbbraunes Präcipitat, welches sehr lange gewaschen werden muß, wenn es frei von essigsaurem

Ammoniak seyn soll. Es trocknet zu einer dunklen, glänzenden Masse ein, und giebt ein braunes Pulver, welches chemisch gebundenes Wasser enthält. In einer Glasröhre behutsam erhitzt, so daß erst das Wasser sich entfernt, sublimirt bei fortgesetzter Erhitzung arsenige Säure, und Eisenoxyd bleibt zurück, welches, wenn zuletzt die Röhre heftig geglüht worden war, auf Kohle mit der Löthrohrflamme geglüht, keinen Geruch nach Arsenik wahrnehmen läßt. Enthielt das arsenigsaure Silber noch Spuren von dem Ammoniaksalz, und man behandelt es dann, wie eben bemerkt, in der Glasröhre, so entweicht erst das Wasser, dann etwas arsenige Säure, zuletzt sublimirt Arsenikmetall, und zurückbleibt ein grau glänzendes Pulver, welches beim heftigsten Glühen nicht schmilzt, vom Magnet vollkommen angezogen wird und sich ganz wie metallisches Eisen verhielt. War die Zersetzung vollkommen geschehen, so bemerkt man beim Erhitzen des metallischen Eisens auf Kohle mit dem Löthrohr keinen Arsenikgeruch.

*Arsenigsaures Kali.* Bereitet man nach der gewöhnlichen Vorschrift arsenigsaures Kali, durch Digeriren von arseniger Säure mit kaustischem Kali, so scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit beim längeren Stehen immer noch etwas arsenige Säure ab. Endlich bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück, welche eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung weiß fällt, aber bald die Farbe in Grau, und beim Erwärmen in Schwarz umändert, stark alkalisch reagirt, und zu einer gummigen Masse eintrocknet. Wird sie in diesem Zustande in einem Glasrohr erhitzt, so bläht sie sich, unter Abgeben von wenigem Wasser, stark auf, fließt zuletzt ruhig, aber bei einer bedeutenden Hitze, und giebt etwas arsenige Säure ab. Der geglühte Rückstand hat ein emailleartiges Ansehen, löst sich sehr schwer in Wasser, selbst unter Anwendung von Wärme, auf, und läßt wenig Arseniksäure und viel arsenige Säure erkennen. Bereitet man sich ein



arsenigsaures Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft aus arsenigsaurem Baryt und schwefelsaurem Kali, so dafs die Verhältnisse genau berechnet sind, so erhält man dasselbe in fast allen Eigenschaften mit dem vorher erwähnten übereinstimmend; es reagirt alkalisch, trocknet zu einer gummigen Masse ein, aber es schwärzt unter keiner Bedingung die salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung, und scheint daher eigentlich neutral zu seyn, welche Eigenschaft wohl dem anderen abgehen mag.

*Arsenigsaures Ammoniak* sublimirt vollkommen, sehr häufig unter Bildung einer geringen Menge Arseniks, welches zugleich mit sublimirt.

Ueber diese, hier zum Theil nur flüchtig, in Bezug zu ihrem Verhalten bei erhöhter Temperatur, geschilderten, interessanten arsenigsauren Metalloxyde, so wie über einige arseniksaure Verbindungen, werde ich in einer Fortsetzung dieser Beiträge ausführlicher sprechen.

---

IX. *Notiz über Becquerel's chemisch wirkende galvanische Kette, die keine Temperaturerhöhung hervorbringt; von C. H. Pfaff zu Kiel.*

---

**H**r. Becquerel hat Nachricht von einer höchst sonderbaren galvanischen Kette gegeben, welche eine starke chemische Wirkung hervorbringen soll, ohne in Platindrähten, durch welche ihr elektrischer Strom geht, auch nur die leiseste Spur von Erwärmung hervorzubringen (s. diese Annalen, Bd. XXXVII S. 429). Hr. Mohr hat durch Wiederholung des Versuchs zu beweisen gesucht, dafs Hr. B. sich auf eine grobe Art dabei getäuscht, und dafs namentlich das Gas, welches Hr. B. für *Sauerstoffgas* genommen, *Salpetergas* gewesen sey, das sich auf

gewöhnlichem chemischen und nicht auf galvanischem Wege entwickelt habe (diese Ann. Bd. XXXIX S. 129).

Bei der hohen Wichtigkeit des Gegenstandes für die Theorie der Elektrizitätserregung in der galvanischen Kette, und wegen des genauen Zusammenhanges der von Hrn. B. gefundenen Resultate mit der Frage, ob in der Elektrizität sich eben solche *specifisch-verschiedene Modificationen* nachweisen lassen, wie im Lichte, so daß z. B. die eine Modification gleich dem *rothen Lichte* zwar Wärme erzeugend, aber nicht zersetzend wirke, während eine andere Modification gleich dem *violetten Lichte* keine Erhöhung der Temperatur bewirke, aber eine starke chemische Action ausübe, habe ich Becquerel's und Mohr's Versuche mit aller Sorgfalt wiederholt, und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Ich stimme ganz mit Hrn. Mohr darin überein, daß Becquerel's neuer Apparat durchaus keine wesentliche Verschiedenheit vor *anderen schwach* wirkenden galvanischen Ketten zeigt. Der von demselben abhängige elektrische Strom ist nur ein höchst schwacher, wie der Versuch mit der Magnetnadel zeigt, die nur eine sehr geringe Ablenkung erleidet, eine schwächere als zwei kleine Scheiben von Zink und Kupfer, die durch bloßes Wasser zur Kette geschlossen sind, bewirken, welcher Strom daher auch in einem sehr dünnen Platindrahte, der ihn vollkommen leitet, eben so wenig bemerkliche Wärme erzeugen kann, als der Strom jener kleinen Zinkkupfer-Kette solche erzeugt. Damit stimmt auch die schwache Zersetzung, die deren Strom giebt, überein, da ich an der Platinplatte in der Kalilauge nach mehreren Stunden nur erst einige Bläschen wahrnahm. Man ist also beinahe gezwungen mit Hrn. Mohr anzunehmen, daß sich Hr. Becquerel durch das aus der *salpetrigen Salpetersäure* sich entwickelnde *Salpetergas* habe täuschen lassen, das er für Sauerstoffgas nahm. In seinen übrigen Behauptungen kann ich aber Hrn. Mohr nicht beistimmen,

am wenigsten in seiner chemischen Theorie des hiebei erregten elektrischen Stromes. Bei Anwendung des Wassers, statt der Kalilauge, erhielt ich mit meinem höchst empfindlichen Multiplicator keine Spur von Ablenkung, bei Anwendung letzterer dagegen  $10^{\circ}$  bis  $15^{\circ}$ ; denselben Strom (nach der Ablenkung der Magnethadel geschätzt) und in derselben Richtung erhielt ich auf die entschiedenste Weise, auch bei Anwendung von *concentrirter Salzsäure* und *Schwefelsäure*, statt der Salpetersäure. Es kann also nicht die Zersetzung der salpetrigen Salpetersäure in vollkommene Salpetersäure und Salpetergas seyn, was den Strom bestimmt. Dagegen spricht auch der Versuch, daß, wenn man in ein Glas mit destillirtem Wasser zwei Streifen von Platin taucht, welche durch einen Multiplicator mit einander verbunden sind, und in das Wasser tropfenweise oder auch in größeren Portionen sehr concentrirte salpetrige Salpetersäure gießt, womit eine starke Entwicklung von *Salpetergas* gegeben ist, *sich auch nicht die leiseste Bewegung der Magnethadel* zeigt. Vollends beruht die ganze Erklärung Mohr's auf der Voraussetzung der Nothwendigkeit des Wanderns relativ entgegengesetzter Stoffe nach entgegengesetzten Richtungen, die selbst Faraday, der Erfinder dieser Theorie, aufgeben mußte, da er durch seine Versuche von dem Daseyn elektrischer Ströme auch ohne alle Zersetzung eines sogenannten Elektrolyten sich überzeugt hat.

Der Erfolg in allen diesen Versuchen erklärt sich, ohne seine Zuflucht zur Mitwirkung einer chemischen Action nehmen zu müssen, sehr befriedigend nach der Contacttheorie, wenn man berücksichtigt, daß die Metalle mit den Laugen viel stärker elektronegativer in der bloßen Berührung werden als mit den Säuren, worüber meine *eben erschienene »Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus«* die weiteren Belege enthält. Das Uebergewicht des Stromes von dem mit der *Ätzlauge* sehr stark negativ werdenden Platins (denn immer geht die

Richtung des Stromes, oder bei Annahme zweier entgegengesetzter Ströme, die Richtung des positiven Stromes von dem negativen zum positiven Körper) über den relativ schwachen Strom, der von dem in viel geringerem Grade negativ werdenden Platin zur Säure geht, bestimmt also die *resultirende* Richtung von dem Platin in der Aetzlauge nach dieser von da zur Säure, und von dieser zu dem in sie eintauchenden Platin, wobei vorausgesetzt werden muß, daß der von der Berührung der Lauge mit der Säure entweder in gleicher Richtung geht, oder aber, wenn in entgegengesetzter, doch schwach genug ist, um auch, zu dem Strome von dem Platin zur Säure addirt, demjenigen von dem Platin zum Laugensalze das Uebergewicht zu lassen. Da sich *alle Säuren* in dieser Hinsicht auf gleiche Weise und nur mit einer sehr geringen gradativen Verschiedenheit gegen alle Metalle verhalten, so ist auch der gleiche Strom in gleicher Richtung und nahe von gleicher Stärke, ob man Salpetersäure, salpetrige Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure anwendet. Am stärksten ist die Wirkung, wenn man statt der Platinplatten Streifen von *Zink* oder *Zinn* anwendet, wobei die Richtung des Stromes unverändert bleibt, weil gerade diese Metalle am stärksten negativ-elektrisch in Berührung mit den alkalischen Laugen werden.

Uebrigens ist bei Anstellung dieses Versuches, nach Becquerel's Methode, auch wohl noch darauf zu achten, daß der Thon, der zur Verschließung der Röhre dient, vorher wohl mit verdünnter Salzsäure ausgezogen werde, weil er gewöhnlich (wenigstens der unserige) Theilchen von kohlen-saurem Kalke eingesprengt enthält, wodurch auch eine Gasentwicklung veranlaßt wird, die man dann mit Unrecht einem elektrischen Strome zuschreibt <sup>1)</sup>.

1) Vergl. auch S. 67 dieses Bandes.

X. *Chemische und Krystallonomische Beobachtungen; von M. L. Franckenheim* <sup>1)</sup>).

4) Salpetersaures Kali.

Eine der schönsten und lehrreichsten Erscheinungen in dem Felde der Krystallbildung bietet der Salpeter dar. Wenn man eine gesättigte Lösung erkalten oder in gewöhnlicher Temperatur abdampfen läßt, so schießt er in Krystallen an, die dem zwei- und-zweigliedrigen Systeme angehören. Dasselbe nimmt man auch unter dem Mikroskope in einem Tropfen wahr, nur sind die Individuen kleiner und regelmäßiger mit einander verbunden. Wenn der Tropfen vor heftiger Erschütterung geschützt ist und frei in der Luft verdampft, so bildet er gewöhnlich Dendriten; oft verwandelt er sich in einen einzigen Dendriten, dessen Aeste sich unter constanten Winkeln treffen und an den Enden schön ausgebildet sind. Die einzelnen Krystalle, die zuweilen in dickeren Tropfen nach vollendeter Verdampfung zurückbleiben, gehören derselben Form an.

In einem flachen Tropfen werden die Krystalle kleiner, isolirter und die einzelnen Individuen sowohl als die Dendriten zahlreicher. Aber außerdem findet man zwischen den Prismen auch rhombische Tafeln, die denen des salpetersauren Natrons ganz gleich sehen. Ich glaubte anfangs, daß sie von einer Beimengung dieses Salzes herrührten, aber sie fanden sich in vollkommen natron-freiem Salpeter, und ein Salpeter tropfen, dem salpetersaures Natron absichtlich zugesetzt war, verhielt sich in mehreren

1) Fortsetzung der Aufsätze, Annalen 1836, Bd. XXXVII S. 642.  
— Ein den Sinn störender Druckfehler ist S. 639 Z. 17: für »bei dem feineren,« lies: »bei dem Frieren.«

Beziehungen abweichend. Endlich gaben die Tropfen, welche von der Zeit an wo die Krystalle sich zu bilden anfangen beobachtet wurden, die Lösung des Räthsels.

Der Salpeter krystallisirt nämlich in zwei von einander ganz verschiedenen Formen, einer prismatischen, der des Aragonits, und einer rhomboëdrischen, der des salpetersauren Natrons und des Kalkspaths ähnlich. Die prismatischen Krystalle haben die Neigung in langen Stäben und Dendriten anzuschiefsen, und können nur unter gewissen Umständen als isolirte, rundum ausgebildete Krystalle erlangt werden. Der rhomboëdrische Salpeter dagegen liefert fast nur isolirte Krystalle, die dann und wann zwillingsartig oder parallel in geringer Anzahl mit einander verbunden sind, aber nur äusserst selten eigentliche Dendriten bilden. Ihre Entstehung ist die aller in isolirten Krystallen anschiefsenden Salzlösungen. An dem Rande des Tropfens entstehen rhombische Tafeln, die rasch zu einer gewissen Gröfse anwachsen, aber dann beinahe stationär bleiben. Wenn die Verdampfung fortschreitet, so entstehen sowohl an dem neuen Rande, als an Stellen, welche durch eine Unebenheit am Glase oder ein Staubtheilchen dazu besonders disponirt werden, wiederum Rhomboëder, von denen gewöhnlich mehrere durch die Bewegung im Tropfen oder durch die Adhäsion gegen einander geführt werden, und unregelmässige Aggregate von Krystallen bilden. Isolirte mikroskopische Tropfen, die gewöhnlich noch flüssig, aber stark übersättigt bleiben, wenn die umgebenden gröfseren Tropfen getrocknet sind, verwandeln sich plötzlich in ein einziges Rhomboëder, an dem man oft kaum eine schwache Spur der Mutterlauge erkennen kann.

Bei sehr flachen Tropfen und den Lösungen von Salpeter in Weingeist bilden sich zuweilen blofs rhomboëdrische Krystalle, und man sieht gar keinen prismatischen Salpeter. In dünneren Tropfen ist dieses jedoch niemals der Fall. Es findet sich immer ein Punkt, welcher

cher der Entstehung von prismatischem Salpeter günstig ist; und dieser wächst dann, wie alle dendritischen Krystalle, in langen Stäben über die Flüssigkeit hin, sendet hier und da Seitenarme aus, und zieht den krystallisirenden Stofs aus einem sehr ausgedehnten Felde zu sich hin.

Wo nun beide Arten von Salpeter einander nahe kommen, treten eigenthümliche Erscheinungen auf, die in einigen Beziehungen denen, die ich a. a. O. vom Kochsalze beschrieben habe, ähnlich, aber viel besser zu beobachten sind. Sobald der fortwachsende prismatische Stab in die Nähe eines rhomboëdrischen Krystalls kommt, wird dieser auf der, dem Prisma zugekehrten Seite zum Theil aufgelöst und die Ecken abgerundet, während das Prisma fortwächst und ganz scharfe Ecken behält. Zuweilen wird der rhomboëdrische Krystall ganz aufgelöst, und der Stofs, den er enthielt, geht an das Prisma über. Zuweilen bleibt das Rhomboëder seitwärts vom Stabe liegen, die Flüssigkeit, die zwischen ihnen ist, trocknet auf, und man findet, nach der gänzlichen Entfernung des Wassers, beide Krystallarten neben einander. Gewöhnlich kommen aber beide Krystallarten mit einander in Berührung, wenn der Stab rascher fortwächst, als sich das Rhomboëder auflösen kann, oder durch die Adhäsion. Dann wird das Rhomboëder augenblicklich zerstört, und mit ihm alle derselben Form angehörige Krystalle, die mit ihm in Berührung stehen. Die Masse wird trübe, die Oberfläche uneben, die Ränder werden unregelmäßig, und bald sieht man aus vielen Punkten des Randes prismatische Krystalle hervorgehen, welche nach denselben Gesetzen weiter wachsen, wie diejenigen, denen sie ihre Entstehung verdanken, und auf andere Rhomboëder, die sie auf ihrem Wege treffen, ähnliche Wirkungen hervorbringen. Die Prismen erleiden dabei gar keine Veränderung. Von allen diesen Formen bietet jeder flache Tropfen viele Beispiele dar, Prismen und Rhomboëder, die neben einander liegen, und trübe Salzmassen mit der äußeren Form

eines Rhomboëders, aus denen zuweilen prismatische Krystalle ausgegangen sind, und die an einen Zweig eines Dendriten befestigt zu seyn scheinen.

Die Rhomboëder werden hierbei offenbar in prismatische Krystalle verwandelt, die sogar zuweilen einzeln zu erkennen sind. Es ist bekannt, daß man die Uebersättigung von Auflösungen oder die Ueberschmelzung so gleich aufheben kann, wenn man die Flüssigkeiten mit einem homogenen Krystall berührt, der nun für die krystallisirende Materie als Kern dient, und so lange fortwächst, bis die Flüssigkeit auf den normalen Zustand zurückgeführt ist. Bei dem Salpeter haben wir nun ein Beispiel von einer ähnlichen Wirkung, die aber nicht bei einer abnormen Flüssigkeit, sondern auf einen festen Körper stattfindet. Wie bei allen mit der Cohäsion oder der Krystallisation zusammenhängenden Processen, ist auch hier die Wirkung nur auf sich berührende Körper beschränkt; sie erstreckt sich niemals in die Ferne, wie es bei der Gravitation, der Wärme, der Elektrizität der Fall ist, und wenn ein prismatischer Krystall sich auf Kosten eines rhomboëdrischen vergrößert, so rührt dieses davon her, daß die Flüssigkeit, welche an die Prismen einen Theil des aufgelösten Salzes abtritt, dadurch in den Stand gesetzt wird, von den rhomboëdrischen Krystallen etwas aufzulösen, die löslicher sind als jene. Man darf hier eben so wenig an eine unmittelbare Wirkung in die Ferne denken, als wenn zwei in einer benetzenden Flüssigkeit befindliche Körper auf einander zugehen und sich berühren.

Die Zerstörung der rhomboëdrischen Krystalle erfolgt gewöhnlich, so lange sie noch feucht sind, auch durch Berührung mit anderen festen Körpern, und die Krystalle wachsen dann zuweilen in derselben Flüssigkeit fort, in der sie sich vor Kurzem noch auflösten.

In einem dickeren Salztropfen, wo die prismatischen Dendriten Zeit und Raum haben, sich nach allen Seiten



hin auszubreiten, entgeht nicht leicht ein rhomboëdrischer Krystall der Zerstörung. Man nimmt daher bei den Krystallen, die sich aus einer größeren Quantität einer Salpeterlösung gebildet haben, niemals Rhomboëder wahr, selbst die sich anfangs aus erkaltenden Auflösungen absetzenden harten, körnigen Krystalle sind nichts als prismatischer Salpeter.

Ganz trocken gewordene Rhomboëder zeigen keine Spur von Verwitterung, sie sind sogar beständiger als die noch feuchten, indem sie von festen Körpern oft ohne Nachtheil berührt werden können; aber werden sie damit stark geritzt oder gedrückt, oder kommen sie mit einem Stückchen prismatischen Salpeters in Berührung, so werden sie ebenfalls verwandelt. Diese Veränderung ist jedoch lange nicht so charakteristisch als bei noch feuchten Krystallen. Sie überziehen sich von dem berührten Punkte an, wie mit einem zarten Schleier, der sich über alle mit einander in Verbindung stehende Krystalle fortzieht; aber sie bleiben durchsichtig, ihre Ränder scharf, und lassen sich nur dadurch von den nicht umgewandelten Krystallen unterscheiden, daß sie bei wiederholter Berührung jenen Schleier nicht zeigen, und einem spitzen Stifte, den man über sie hinführt, gar kein Hinderniß in den Weg stellen. Unter Umständen, wo man bei prismatischen Krystallen und denen des salpetersauren Natrons die Durchgänge sehr leicht darlegen kann, und wo selbst der unveränderte rhomboëdrische Krystall zuweilen einigen Zusammenhang zeigt, verhalten sich die umgewandelten Krystalle wie ein Haufen sehr feinen, nicht zusammenhängenden Staubes. Indessen pflanzt sich auch in den noch nicht umgewandelten, trocknen, rhomboëdrischen Salpeterkrystallen die Zerstörung so rasch fort, daß es nur selten gelingt, einen Durchgang wahrzunehmen, und dieser nie so deutlich ist, als bei dem sonst sehr ähnlich gebildeten salpetersauren Natron. Der Zusammenhang der Theile ist daher das beste Mittel, ein-

zelne mikroskopische Krystalle der beiden rhomboëdrischen salpetersauren Alkalien von einander zu unterscheiden. Der zarte Schleier, so fein er ist, bleibt zwar das einzige, aber doch vollkommen sichere Mittel, um zu erklären, ob ein Krystall schon umgewandelt ist.

Wird eine Glasplatte mit einem in der Kälte getrockneten Tropfen einer Salpeterlösung so erhitzt, daß ein Theil des Salzes zu schmelzen anfängt, ein anderer diese Temperatur nicht erreicht, so verhalten sich beide Arten von Krystallen einander gleich; sie sind entweder beide geschmolzen oder beide nicht. Auch hatte der prismatische Salpeter, wenn er nicht geschmolzen war, im Ansehen, in der Härte und den Durchgängen gar keine Veränderungen erlitten; der rhomboëdrische war dagegen bloß dem Ansehen nach unverändert, er war verwandelt, und es ist daher nicht zu verwundern, daß er bei derselben Temperatur schmolz wie der prismatische Salpeter. Die Rhomboëder waren jedoch durch die Erhitzung weit härter geworden als früher, unstreitig weil das feine Pulver, aus dem sie nach ihrer Umwandlung bestanden, wie fast alle pulverigen Körper, durch die Hitze zusammengesintert waren. Bei einer den Schmelzpunkt des Schwefels beträchtlich überschreitenden Temperatur waren die Rhomboëder noch nicht verändert.

Was die Bedingungen betrifft, bei denen jede Art des Salpeters entsteht, so habe ich darüber viele Versuche angestellt. In einer Kälte von  $-10^{\circ}$  bis  $12^{\circ}$  hatten sich beide Arten gebildet. Aus heißen Lösungen schied sich der Salpeter in Prismen ab, aber das Wachsen dieser Krystalle war so rasch und tumultuarisch, und die Bewegung der Flüssigkeit so stark, daß sich die Rhomboëder, selbst wenn sie entstanden wären, nicht hätten erhalten können.

Aus der Weingeistlösung schied sich eine große Anzahl kleiner, dem Anscheine nach unregelmäßiger Krystalle aus, die fast durchgängig der rhomboëdrischen Art

angehörten. Weingeist benetzt nämlich das Glas weit vollständiger als Wasser. Die Lösung des Salpeters in Weingeist haftet daher viel stärker an das Glas, als die wässrige Lösung; es bildet sich eine große Menge von kleinen Tröpfchen, die, durch ihre Isolation vor Zerstörung geschützt, in Rhomboëdern anschleifen können. Aus einer größeren Quantität Weingeistlösung bilden sich daher die gewöhnlichen Prismen.

Eine mit Kali oder mit Salpetersäure versetzte Salpeterlösung verhielt sich wie die neutrale. Da aber die Tropfen längere Zeit nass bleiben, so wurden die Rhomboëder fast sämmtlich durch das Fortwachsen der Salpeter-Stäbe zerstört. Ein Zusatz von salpetersaurem Natron bringt gar keine Veränderung in dem gegenseitigen Verhalten der beiden Salpeterarten hervor. Diese schleifen, wenn das Natronsalz nicht sehr im Ueberschusse ist, weit früher an, und erst wenn sie größtentheils auskrystallisirt sind, legen sich Rhomboëder von salpetersaurem Natron bald an die Prismen, bald an die Rhomboëder, ohne jedoch eine regelmäßige Lagerung dabei zu beobachten,

Salpetersäure oder Kali brachten in einer gesättigten Salpeterlösung einen Niederschlag hervor, der beide Arten enthielt, die Rhomboëder aber klein und meistens ganz zerstört, weil die rasch umhergewachsenen Prismen ihnen keine Zeit zur Ausbildung liefsen. Dasselbe ist der Fall, wenn Salpetersäure und Kali unmittelbar zusammengebracht wurden, es mochte dieses oder die Säure überwiegen. Der Niederschlag, den Alkohol in einer gesättigten Lösung hervorbrachte, bestand jedoch anfangs nur aus Rhomboëdern, und erst später bildeten sich Prismen. Beide Salze wurden, wenn der Alkohol verdampfte wieder aufgelöst, konnten durch den Zusatz eines neuen Tropfens Alkohol wieder erzeugt werden und so öfter.

Ueber die Zusammensetzung des rhomboëdrischen Salpeters kann in sofern kein Zweifel seyn, dafs er aus

derselben Proportion Kali und Salpetersäure besteht; wie der gemeine Salpeter. Aber es wäre möglich, daß die Rhomboëder Wasser enthielten, wofür auch die Aehnlichkeit zwischen den Krystallisations-Processen des Salpeters und des Kochsalzes zu sprechen scheint. Des- sen ungeachtet darf man den rhomboëdrischen Salpeter nicht für ein Hydrat halten; denn daß ein solches Hydrat nach gänzlichem Trocknen durchaus keine Spur einer Verwitterung zeigt, und bei einer, den Siedpunkt des Wassers weit überschreitenden Temperatur keine Zersetzung erleidet, würde jeder Analogie widersprechen. Bei der Zersetzung der trocknen Krystalle durch Berührung mit einem Salpeterstückchen habe ich, so genau ich auch darnach suchte, nie eine Andeutung von Wasser wahrnehmen können, obgleich auch nur *ein* Mischungsgewicht Wasser schon etwa  $\frac{1}{3}$  des Salz-Volumens hätte ausmachen, und an der Oberfläche und den Rändern neue Ansätze von Salz hätte hervorbringen müssen.

Die beiden Arten Salpeter haben also dieselben Bestandtheile, unterscheiden sich aber durch ihre Form, ihre Auflöslichkeit in Wasser und wahrscheinlich auch noch in anderen Punkten. Sie bieten also ein neues Beispiel von Isomerie dar, welches sich durch die gleichzeitige Entstehung und die Wechselwirkung beider Arten vor andern auszeichnet.

Die Hauptform des rhomboëdrischen Salpeters ist eine rhombische Tafel von  $102^{\circ} 50'$ , was einem Rhomboëder mit dem Neigungswinkel von  $106^{\circ} 36'$  entspricht. Aufser diesem Rhomboëder kommen noch vor das erste stumpfere, ein, und vielleicht beide regulär sechsseitige Prismen, ein Drei-und-drei-Kantner in der Zone der Seitenkanten des Hauptrhomboëders und die gerade Abstumpfung der Hauptecken. Diese tritt auch als die Basis einer regulär dreiseitigen Tafel gewöhnlich mit Abstumpfungen der Ecken auf, und ist besonders häufig auf dem

einaxigen Glimmer, wo ihre Lage constant ist (diese Annalen, 1836, Bd. XXXVII S. 520) <sup>1</sup>).

Salpeter und Kalkspath, beide dimorphe Krystalle, sind also in beiden Formen einander isomorph, und die Uebereinstimmung, welche man schon zwischen dem Salpeter und dem Aragonit kannte, aber nicht berücksichtigte, muß auf einer Analogie der chemischen Zusammensetzung beruhen. Da Kali und Kalk in sehr vielen Verbindungen isomorph sind, so stehen Kohlensäure und Salpetersäure vielleicht in einer ähnlichen Beziehung gegen einander, wie Kali und Ammoniumoxyd.

Die Natron-Verbindungen standen in ihrer Krystallform den Kali-Verbindungen nicht so nahe, als man es nach der chemischen Aehnlichkeit der beiden Alkalien hätte erwarten können, und nur im tesserale System sind Beispiele von entschiedener Gleichheit der Form in Kali- und Natronsalzen bekannt, die man aber aus bekannten Gründen nicht als Beweise von Isomorphie annehmen kann. Der rhomboëdrische Salpeter und das salpetersaure Natron bieten noch das erste Beispiel einer entschiedenen Isomorphie von Kali und Natron dar.

##### 5) Die Krystallform einiger Metalle.

Die Metalle werden durch die meisten elektropositiveren Metalle entweder als Pulver, oder als blattartige Ueberzüge, oder als Dendriten reducirt. In dem ersten Falle entstehen nur bei einem sehr langsamen Prozesse deutliche Krystalle. Da aber die Geschwindigkeit der Entstehung keinen Einfluß auf das Wesen des reducirten Stoffes haben kann, so ist auch das Pulver als ein Aggregat von Krystallen anzusehen.

1) Es muß dort, wie sich auch aus dem Zusammenhange ergibt, nicht *zwei*axig, sondern *ein*axig heißen. Die regelmäßige Stellung findet sich bei allen einaxigen Glimmern, die ich untersucht habe.

Blattartige Ueberzüge werden unter andern leicht von dem Golde gebildet, es mag aus seinen Auflösungen entweder durch unedle Metalle, oder durch Eisenoxydsalze, oder organische Stoffe reducirt werden. Indessen darf man sich den Ueberzug nicht als eine ununterbrochene Haut denken; ich habe ihn, wenn er sich an Glas gelegt hatte, nur als ein Aggregat sehr feiner, blau durchscheinender Dendriten mit deutlichen Zwischenräumen erkannt.

Die Dendriten sind bei vielen Metallen sehr groß und deutlich; aber die Bewegung, welche selbst in flachen Tropfen durch die chemischen Prozesse, vielleicht auch durch die galvanische Erregung veranlaßt wird, ist immer so heftig, daß, die Dendriten stark gekrümmt durch einander gewickelt, einige Stücke abgerissen werden, und die Regelmäßigkeit fast ganz verloren geht. Bringt man jedoch den Tropfen nebst dem reducirenden Metall zwischen zwei Glasplatten, und beobachtet ihn während des Processes, so können die Winkel, unter denen die Dendriten sich kreuzen, und nicht selten auch die Winkel der Krystalle, in denen sie sich zu endigen pflegen, deutlich genug beobachtet werden, um die Krystallform daraus abzuleiten; denn die Dendriten-Winkel sind eben so constant als die Krystallwinkel selbst. Auf diese Weise ließe sich die Krystallform vom Silber, Blei Wismuth u. a. Metalle bestimmen, wenn dieses nicht schon auf eine andere Weise geschehen wäre.

Die Krystallform des *Zinns* ist noch unbekannt. Das Zinn reducirt sich aber aus seinem Chlorkür in so ausgezeichnet schönen Dendriten, daß man nicht in Zweifel bleiben kann, daß es dem tesserale System angehört. Sie kreuzen sich unter  $90^\circ 45'$  und einigen andern Winkeln, und die Enden sind oft zu schönen Quadraten ausgebildet. Das Zinn reiht sich also dem Titan, dem Eisen und den übrigen tesserale Metallen an.

Es ist merkwürdig, daß alle Metalle, von denen

man Krystalle beobachtet hat, nur zwei Formen annehmen, den Würfel und das Octaëder, oder das Rhomboëder des Antimons. Selbst die Form der *Legirungen* steigt wohl nicht zu dem zwei-und-zwei-gliedrigen Systeme herab. Dagegen zeigen die übrigen noch unzersetzten Körper jene Einfachheit der Form im Allgemeinen nicht. Der *Phosphor*, der zwar auch dem tesseralen Systeme angehört, zeigt doch durch das Vorherrschen des Rhombenoctaëders, daß er krystallographisch nicht der Reihe der Metalle beizuzählen ist. Der *Diamant* ist zwar octaëdrisch, aber mit hemiëdrischer Modification. *Jod* und der in niedriger Temperatur gebildete *Schwefel* sind, trotz der Isomorphie in mehren ihren Verbindungen mit Metallen, zwei-und-zwei-gliedrig. Der in hoher Temperatur krystallisirte *Schwefel* und das *Selen*<sup>1)</sup> sind zwei-und-ein-gliedrig. Sollte dieses alles nur Zufall seyn?

---

**XI. Ueber den Unterschied positiver und negativer einaxiger Krystalle bei circularer und bei elliptischer Polarisation; von H. W. Dove.**

---

**B**etrachtet man eine auf die Axe senkrecht geschnittene Platte eines negativen Krystalls in linear polarisirtem Lichte, welches man linear analysirt, so sieht man genau dieselben Erscheinungen, als die, welche eine eben so geschnittene Platte eines positiven Krystalls unter denselben Bedingungen zeigt. Erst wenn man zwei verschiedenen, einaxigen Krystallen angehörige Platten aufeinander legt, kann man aus dem Verengern oder Erweitern der Farbencurven schliessen, ob sie gleichartig

1) Nach meinen künftig mitsatheilenden Beobachtungen am *sublimirten* und aus der Schwefelsäurelösung krystallisirten Selen.

oder ungleichartig sind. Wegen der Schwierigkeit des genauen Centrirens solcher Platten hat das Unterscheidungs mittel, welches ich hier mittheile, bedeutende Vorzüge, indem die bloße Ansicht der Platte in einem circular polarisirenden Apparate unmittelbar darüber entscheidet, ob der Krystall ein positiver oder negativer ist. Dieses Unterscheidungs mittel kann auf folgende Weise ausgesprochen werden:

rechts circular einfallendes Licht bewirkt um die Axe eines negativen Krystalls, in darauf senkrecht geschnittenen Platten linear analysirt, dieselben Erscheinungen als links circular einfallendes Licht, eben so analysirt um die Axe eines positiven Krystalls, und umgekehrt: links circular einfallendes Licht in jenen dieselben Phänomene als rechts circular einfallendes in diesen. Derselbe Unterschied zeigt sich, wenn linear einfallendes Licht circular analysirt wird.

Airy hat (diese Annalen, Bd. XXIII S. 228) eine allgemeine Formel für die Intensität  $I$  des Lichtes gegeben, welches, nachdem es irgend wie polarisirt in irgend einer Richtung durch den Krystall gegangen, von dem Zerlegungsspiegel reflectirt worden ist. Ist der Einfallswinkel  $\vartheta$  des Lichtes auf die Platte klein und setzt man:

$$\theta = T \left( \frac{a^2 - b^2}{2b} \right) \vartheta^2,$$

wo  $\frac{1}{a}$  das Brechungsverhältniß des ungewöhnlichen Strahls,

$\frac{1}{b}$  das des gewöhnlichen in der auf die Axe lothrecht

Ebene, und  $T$  die Dicke der Platte, so wird mit  $c^2$  Intensität der einfallenden Strahlen bezeichnet:

$$I = \left\{ 1 + \cos 2\beta \cdot \cos 2\varphi \cdot \cos 2(\beta + \alpha + \varphi) \right. \\ \left. + \cos \frac{2\pi}{\lambda} \theta \cdot \cos 2\beta \cdot \sin 2\varphi \cdot \sin 2(\beta + \alpha + \varphi) \right. \\ \left. - \sin \frac{2\pi}{\lambda} \theta \cdot \sin 2\beta \cdot \sin 2\varphi \right\}$$



in welcher Formel  $\alpha$  der Winkel der Reflexionsebene des Zerlegungsspiegels mit der Reflexionsebene des Polarisationspiegels ist,  $\beta$  das Azimuth des zwischen diesem und der Krystallplatte eingeschalteten Fresnel'schen Parallelepiped von der ursprünglichen Polarisations-ebene an gezählt,  $\varphi$  der Winkel, welchen der durch die Richtung des einfallenden Strahles gelegte Hauptschnitt des Krystalls mit der Polarisations-ebene macht, und  $\lambda$  die Wellenlänge in der Luft für eine bestimmte Farbe.

Für negative Krystalle, in welchen  $a$  grösser als  $b$ , wird  $\theta$  positiv, für positive Krystalle hingegen, wo  $a$  kleiner als  $b$ , wird  $\theta$  negativ.

Setzt man  $\beta=0$ , d. h. ist das einfallende Licht linear polarisirt, so wird:

$$I = \frac{c^2}{2} \left\{ 1 + \cos 2\varphi \cos(\alpha + \varphi) + \cos \frac{2\pi}{\lambda} \theta \cdot \sin 2\varphi \sin 2(\alpha + \varphi) \right\},$$

welche Formel dieselbe bleibt, wenn das Zeichen von  $\theta$  sich ändert, woraus folgt, daß bei linearer Polarisation und linearer Analyse positive und negative Krystalle sich gleich verhalten.

Setzt man  $\beta=45^\circ$ , so wird:

$$I = \frac{c^2}{2} \left\{ 1 - \sin \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sin 2\varphi \right\};$$

setzt man hingegen  $\beta=135^\circ$ , so wird:

$$I = \frac{c^2}{2} \left\{ 1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sin 2\varphi \right\}.$$

Da sich die Formeln mit einander vertauschen, wenn man  $-\theta$  statt  $+\theta$  schreibt, so folgt unmittelbar, daß in positiven Krystallen rechts circulares Licht eben so wirkt als links circulares in negativen, und umgekehrt.

Daraus folgt also:

Geht die Reflexionsebene des Fresnel'schen Parallelepiped durch die Theilungspunkte  $45^\circ$  und  $225^\circ$ , so sind in negativen Krystallen die Farbencurven im zweiten und vierten Quadranten (rechts oben und links unten) vom Mittelpunkt entfernt, im ersten und vierten ihm genähert. Die schwarzen Flecke der halbbellen Tren-

nungsbüschel liegen im zweiten und vierten Quadranten. In positiven Krystallen hingegen sind die Farbencurven im zweiten und vierten Quadranten dem Mittelpunkt genähert, im ersten und dritten von ihm entfernt, die schwarzen Flecke liegen im zweiten und vierten Quadranten. Geht die Reflexionsebene des Fresnel'schen Rhomboëders durch die Theilungspunkte  $135^\circ$  und  $315^\circ$ , so treten die zuletzt beschriebenen Phänomene in negativen Krystallen ein, die zuerst beschriebenen in positiven. Alle Erscheinungen kehren sich genau um, wenn lineares Licht circular analysirt wird.

Ist der Werth von  $\beta$  kein ganzes Vielfaches von  $\frac{1}{2}\pi$ , d. h. ist das einfallende Licht elliptisch polarisirt, so tritt ebenfalls ein Unterschied zwischen positiven und negativen Krystallen ein, welcher, da die Erscheinungen im ersten Quadranten mit denen im dritten, die im zweiten mit den im vierten übereinstimmen, daher darauf hinauskommt, das die in negativen Krystallen entstehende Farbefigur in positiven um  $90^\circ$  in ihrer Ebene gedreht erscheint.

Alle diese Folgen der allgemeinen Gleichung stimmen vollkommen mit der Erfahrung überein.

Im 35sten Bande dieser Annalen, S. 589, habe ich die Farbenercheinungen abgeleitet, welche man erhält, wenn man hinter eine senkrecht auf die Axe geschnittene Kalkspathplatte ein dickes Blatt zweiachsiges Glimmers einschaltet, welches man in seiner Ebene dreht. Ist nämlich das Licht in der einen Farbe des Spectrums durch den Gangunterschied  $\frac{1}{2}$  circular polarisirt, so wird es für eine andere Farbe linear, für eine dritte entgegengesetzt circular u. s. f., wenn ein den Gangunterschied  $\frac{1}{4}$  für die Mitte des Spectrums hervorbringendes dünnes Blättchen noch ungefähr für das ganze Spectrum das Licht circular polarisirt hatte. Daher werden die Erscheinungen der Farben höchst complicirt, und eben deswegen sehr schön; sie bleiben aber symmetrisch in den entspre-

ehenden Quadranten. Es ist klar, daß für positive und negative Krystalle in dieser Beziehung eine analoge Vertauschung stattfindet, als wenn der Gangunterschied nur  $\frac{1}{4}$  betragen hätte. Darauf kommt nun der Unterschied hinaus, welchen Brewster als empirisches Unterscheidungsmittel negativer und positiver Krystalle empfiehlt. Er nimmt ein Gypsblättchen, welches z. B. das Roth der zweiten Ordnung giebt, und untersucht, in welchem Quadranten dasselbe Roth durch das Gypsblättchen gelöscht wird. Da nun bei gleichbleibender Lage des Gypsblättchens dies in einem positiven Krystall sich auf die oben erörterte Weise umkehrt, so kann man sich leicht von diesem complicirten Phänomen Rechenschaft geben, indem man auf die (diese *Annal.* Bd. XXXV S. 590) angegebene Weise es in seine einfachen Elemente zerlegt, wenn man die einzelnen Theile des Farbenspectrums nach einander über die Oeffnung des polarisirenden Nicol'schen Prisma's gehen läßt. Da bei stark gefärbten Mineralien, z. B. dem negativen braunen einaxigen Glimmer, die Unterscheidung der Farben Schwierigkeiten darbietet, so scheint mir das Verfahren, durch Circularpolarisation die Krystalle zu unterscheiden, dem Brewster'schen auch practisch vorzuziehen.

Läßt man im Azimuth  $+45^\circ$  oder  $-45^\circ$  polarisirtes Licht von einer Metallfläche unter ihrem Polarisationsmaximum reflectiren, und dann durch die Krystallplatte hindurchgehen, so entfernen sich die Farbencurven in einem positiven Krystall vom Mittelpunkt in den Quadranten, in welchem sie sich in einem negativen ihm nähern.

In allen diesen Erscheinungen verhält sich das Ringsystem gekühlter Glasylinder wie die Platte eines positiven Krystalls. Dasselbe gilt von den Stellen des Aethystryst, in welchen die die Polarisationsebene des einfallenden Lichts rechts drehenden Theile in die links drehenden übergehen, und in allen Bergkrystallen, welche an

bestimmten Stellen die Richtung der Polarisations Ebene unverändert lassen. Ich werde die Erscheinungen derselben im Zusammenhange mit ihren äußeren krystallographischen Kennzeichen im nächsten Hefte beschreiben.

---

## XII. Ueber die Polarisirung des Lichtes durch Spiegelung an Krystallen.

---

In Bd. 38 dies. Annalen, S. 276, ist gezeigt, daß Hr. Mac-Cullagh's Formeln für die Polarisirung des Lichtes durch Spiegelung an doppelbrechenden Körpern zwar in Beziehung auf die Größe der Polarisationswinkel durch die Erfahrung bestätigt worden, daß dies aber mit dem Winkel, den die Polarisations Ebene mit der Spiegelungsebene einschließt, nicht der Fall ist. Hr. Mac-Cullagh hat sich dadurch veranlaßt gefunden, die Theorie dieses Gegenstandes zu revidiren, und findet nun (*Lond. and Edinb. Philos. Mag. and Journ. of Science, Jan. 1837*), daß der Fehler in der a. a. O. S. 278 sub 3 angeführten Relation für den Druck des Aethers an der Trennungsfläche liegt, welche er, nach Cauchy's Beispiel (*Bull. des Sc. math. Jul. 1830*), theilhaft geglaubt, und auch an einfachbrechenden Körpern bestätigt gefunden hatte. Da sich nun diese an den doppelbrechenden Körpern als unrichtig erweist, so giebt er sie auf, und führt, unter Beibehaltung der übrigen Principien, statt ihrer das Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte ein.

Die so abgeänderte Theorie führt in Betreff der Polarisationswinkel auf dasselbe Resultat, wie die frühere <sup>1)</sup>, aber die Gleichungen für  $\beta$  und  $\beta'$  bekommen folgende Gestalt:

1) Für  $90 + \delta$ , a. a. O. S. 279, ist  $90 - \delta$  zu setzen.

$$\operatorname{tg} \beta = \cos(i + \varphi) \operatorname{tg} \theta \dots\dots\dots (a)$$

$$\operatorname{tg} \beta' = \cos(i + \varphi') \cot \theta + (a^2 - b^2) \frac{\sin \psi' \cos \psi' \sin^2 i}{\sin \theta' \sin(i - \varphi')} \dots\dots (b)$$

statt der früheren (2) und (3). Die Gleichung (a) giebt mit Hülfe der Gleichung (5):

$$\beta = \frac{K}{2} \sin 2q \sin(p - \varphi) \dots\dots\dots (c)$$

Die nach der letzten Gleichung berechneten Winkel zwischen Polarisations- und Spiegelungsebene stimmen fast ganz mit den beobachteten (a. a. O. S. 281) überein, indem bei den meisten die Differenz nicht über 5 Minuten beträgt. Nur einer von den beobachteten Werthen weicht von dem berechneten etwas mehr ab, als die Zuverlässigkeit der Messungen erwarten liefs.

Das Eigenthümliche der Lösung dieser Aufgabe durch Hr. Mac-Cullagh besteht in der Aufstellung des Satzes: dafs die Resultante der einfallenden und gespiegelten Schwingungen an Länge und Richtung der Resultante der gebrochenen Schwingungen gleich ist, was eine Gleichung mehr giebt, als die Fresnel'sche Annahme, nach welcher die der Trennungsfläche parallelen Componenten jener beiden Resultanten einander gleich sind.

Die Entwicklung der entsprechenden Ausdrücke für zweiachsig Krystalle verspricht Hr. Mac-Cullagh nächstens zu geben. Sk.

### XIII. *Beobachtungen über das Nordlicht vom 18. Februar 1837.*

- 1) Beobachtungen zu *Göttingen* vom Dr. B. Goldschmidt, Observator an der Sternwarte daselbst. Aus einem Schreiben desselben an Hr. A. v. Humboldt.

Göttingen, 24. Febr. 1837.

— Vor Kurzem las ich in dem *Compte rendu* einen Brief an Hr. Arago, in welchem Sie von dem Einfluß der Nordlichter auf die Magnetnadel sprechen, und noch an demselben Abende fand ich Gelegenheit diesen Einfluß selbst auf eine sehr auffallende Weise zu erkennen. Wir hatten nämlich hier, in Göttingen, am Abende des 18. Febr. ein glänzendes Nordlicht, und ich hatte es nicht sobald wahrgenommen, als ich nach unserem magnetischen Observatorium eilte, und auch bald die großen Anomalien in der Richtung und Aenderung der magnetischen Kraft wahrnahm. Die gütige Hülfe meiner Freunde, des Hr. Dr. Stern und Hr. Mechanicus Meyerstein, setzte mich in den Stand, diese Beobachtungen länger als zwei Stunden fast continuirlich fortzusetzen, und, indem ich glaube, daß die Resultate derselben nicht ganz uninteressant erscheinen möchten, nehme ich mir die Freiheit sie Ihnen vorzulegen.

Das Nordlicht wurde in Göttingen bald nach 7 Uhr gesehen, während ich es leider erst gegen 8 Uhr wahrnahm; meine Beobachtungen setzte ich bis 10 Uhr 31 Minuten fort, wo die Vorbereitungen zur Beobachtung der an jenem Abende stattfindenden Marsbedeckung mich zur Sternwarte riefen. Das Nordlicht war übrigens noch Nachts um 2 Uhr sichtbar.

Die Aufzeichnungen im magnetischen Observatorium geschahen mit geringen Unterbrechungen von 10" zu 10",

so daß also auch für je 10" ein Resultat gewonnen ward. Die Schwingungsdauer unseres Stabes ist 20", und die Combination der rohen Beobachtungen zur Erlangung eines Resultats geschieht demnach so, daß aus zweien, durch eine dritte von einander getrennten, das arithmetische Mittel genommen wird, wodurch zwei unmittelbar auf einander folgende Zahlen ganz unabhängig von einander sind, und ein etwa begangener Beobachtungsfehler auf zwei, durch eine dritte Zahl von einander getrennte, Resultate einwirkt.

Ich erlaube mir noch einige Bemerkungen hinzuzufügen. Bei 8<sup>h</sup> 2', wo die Beobachtungen ihren Anfang nahmen, war die Beleuchtung der Skale noch sehr unvollkommen, deshalb sind bis 8<sup>h</sup> 14' nur wenige Beobachtungen gemacht; dieß ist um so mehr zu bedauern, da gerade die Declination in dieser Zeit so groß war, wie ich sie bisher noch nie beobachtet habe. Um eine Vergleichung für das Absolute zu haben, mögen hier die Mittel aus den täglichen Beobachtungen für den vergangenen Monat stehen, sie gaben für 8<sup>h</sup> 0' Morg. 18° 27' 55", 28, für 1<sup>h</sup> 0' Nachmittags 18° 37' 46", 24, und das Maximum der beobachteten Declinationen Jan. 19 1<sup>h</sup> 0' Nachmittags 18° 43' 22", 07. Dagegen war Febr. 18 8<sup>h</sup> 2' 30' Nachmittags die Declination 19° 9' 12", 68, während sie sonst zu dieser Zeit 18° 30' zu seyn pflegt. Auch verdient der Umstand wohl noch einige Aufmerksamkeit, daß sonst bei bedeutenden Anomalien die Declination mit sehr seltenen Ausnahmen kleiner erscheint als dieß bei regelmäßigem Verlaufe der Fall seyn würde, und in dem vorliegenden Falle gerade das Gegentheil eintritt.

Die schnellsten beobachteten Aenderungen der Declination, bedeutender als sie hier je beobachtet sind, traten von 9<sup>h</sup> 6' 20" bis 9<sup>h</sup> 10' 0", und in noch stärkerem Maasse von 9<sup>h</sup> 35' bis 9<sup>h</sup> 42" ein (von 9<sup>h</sup> 36' bis 9<sup>h</sup> 37' änderte sich die Declination um 11' 31"!).

Die absoluten Declinationen für diese Zeiträume sind folgende:

9 <sup>h</sup> 6' 20"	18° 42' 37",7	9 <sup>h</sup> 36' 50"	18° 30' 26",7
30	44 17,0	37 0	29 14,9
40	46 32,2	10	28 32,7
50	48 41,1	20	27 6,1
7 0	49 4,3	30	28 9,4
10	48 43,1	40	29 31,8
20	47 44,0	50	30 22,5
30	45 22,5	38 0	31 11,2
40	41 55,4	10	32 41,9
50	39 42,4	20	35 7,6
8 0	40 22,5	30	36 17,4
10	41 28,0	40	35 31,0
10	42 31,4	50	35 35,2
20	43 7,3	39 0	36 40,7
40	44 17,0	10	38 9,4
50	46 28,0	20	39 10,7
9 0	48 34,7	30	40 3,5
10	48 35,3	40	41 11,1
20	47 16,6	50	42 37,7
30	46 19,5	40 0	42 44,2
40	45 28,8	10	41 47,0
50	43 36,9	20	40 41,5
10 0	40 45,7	30	39 48,7
35 0	34 10,7	40	37 48,3
10	34 31,8	50	—
20	35 28,9	41 0	33 26,4
30	37 29,3	10	—
40	39 50,8	20	35 3,4
50	41 6,9	30	36 42,8
36 0	40 45,8	40	38 32,6
10	39 19,1	50	41 34,3
20	36 59,7	42 0	45 16,1
30	34 12,8	10	46 40,3
40	32 1,8		



Uebrigens zeigt ein Blick auf diese Zahlen, oder eine Zeichnung derselben, wie Beobachtungen, selbst wenn sie nur wenige Zeitminuten (etwa 3' oder 5', wie bei unseren gewöhnlichen Terminen) von einander abstehen, nur ein höchst unvollkommenes Bild des Ganges der Declination bei so außerordentlichen Fällen geben können, und es wäre sehr zu wünschen, daß die Beobachtungsmomente sich noch enger als 10" zusammenrücken ließen, wenn dies ohne Aufopferung der Genauigkeit geschehen könnte.

Schon früher habe ich zweimal ähnliche plötzliche Aenderungen der Declination beobachtet. Zuerst am Abende des 22. Decembers 1834. Damals war Hr. Sartorius v. Waltershausen und Hr. Dr. Listing von der Verlegung unserer Termine noch nicht unterrichtet, und beobachteten in Bologna; um wenigstens für einige Stunden den Freunden correspondirende Beobachtungen liefern zu können, observirte ich einige Stunden hindurch im hiesigen magnetischen Observatorium, und es zeigten sich starke und rasche Aenderungen der Declination, ähnlich denen vom 18. Februar. Meine Beobachtungen harmonirten auf das schönste mit den in Bologna angestellten. Hier, in Göttingen, war der Himmel an jenem Abende bezogen, an vielen anderen Orten Deutschlands wurde aber ein starkes Nordlicht beobachtet. *In Bologna war das Nordlicht nicht sichtbar.*

Das zweite Mal, wo die Beobachtungen ähnliche Bewegungen kund gaben, war am Morgen des 23. Aprils 1836. Hr. Hofrath Gaußs machte damals correspondirende Beobachtungen am Magnetometer der Sternwarte, und ein schönes daraus hervorgegangenes Resultat ist in No. 310 von Schumacher's astronomischen Nachrichten angeführt.

Sollten hier zu den Beobachtungen vom 18. Febr. noch correspondirende von anderen Orten einlaufen, so

werde ich mir die Freiheit nehmen Ihnen die Resultate der Vergleichung mitzutheilen.

2) Mittheilung des Hrn. K. E. A. v. Hoff in Götha.

a) Eigene Beobachtungen daselbst. •

7 Uhr 30' Abends zeigte sich mir zuerst ein Fleck von der Farbe des brennendsten Morgenrothes östlich von dem Polarstern und einige Grade tiefer als derselbe. Bis zu der Entfernung von ungefähr 30 bis 40 Grad gegen Osten war die Röthe am brennendsten, und nahm, von der angegebenen Höhe an gerechnet, im Verticalkreise ungefähr die Hälfte der Höhe bis an den Horizont ein, sich gegen Osten im Bogen abwärts beugend. Vom Nordpunkte an gegen Westen wurde die Röthe matter und die ganze Lichtmasse, von oben nach unten gerechnet, war viel schmaler, und immer schmaler auslaufend verlor sie sich ganz, ungefähr 20 bis höchstens 30 Grad westlich vom Nordpunkte. Unter der rothen Stelle war der Himmel bis an den Horizont vollkommen rein und ohne Wolken. Ueber dem Nordlichte schwebte eine breite Masse dünner weißer Cirrus, von denen einige einzelne Flocken mitten im Nordlichte vor demselben standen. Von diesen Cirrus waren auch mehrere an den übrigen Theilen des Himmels zerstreut. Der Mond schien sehr hell, und wurde durch keine Wolken bedeckt, als zuweilen durch ganz kleine Cirrus oder sogenannte Schäfchen.

Kurz vor 8 Uhr war die Erscheinung einige Zeit lang, bis auf eine schwache Spur, verschwunden. Aber ungefähr 8 U. 10' erschien sie wieder im stärksten Glanze im Bogen von 30° West bis eben so weit Ost; doch war wieder der östliche Theil der rötheste und breiteste. 8 $\frac{1}{2}$  Uhr war der westliche Theil verschwunden, der östliche hatte eine dunkel purpurrothe Farbe angenommen, und war viel weniger glänzend als im Anfange.

9 Uhr 35', da auf der Ostseite alle Rötbe verschwunden war, erschien sie plötzlich stark und im hellen Bogen von dem Verticalkreise des Polarsternes an sich gegen Westen ziehend, unter der Cassiopeja und dem Perseus hin, bis wenige Grade nördlich vom Westpunkte, wo sie fast bis an den Horizont herabstieg. Nach einigen Minuten war alle Spur davon überall verschwunden. Bald darauf zerflossen die Cirrus-Wölkchen in einen allgemeinen weissen, florartigen Ueberzug der nördlichen Hälfte des Himmels, so das man dort keine Sterne mehr sah.

Strahlen und Bewegungen habe ich in diesem Nordlichte nicht bemerkt. Ein leichter Anfall von Grippe hinderte mich später nach dem Himmel zu sehen.

Das Barometer war vom 17. 8 U. Ab. bis 18. 8 U. Ab. von 745<sup>mm</sup>,75 auf 738<sup>mm</sup>,30 gefallen.

Das Thermometer stand am 18. 2 U. Ab. +7°,22 und 8 U. Ab. +0°,56 der hunderttheiligen Skale.

Wind Südost, frisch.

b) Wahrnehmung des Hrn. Prof. Kries in Gotha.

Gegen halb 8 Uhr zeigten sich am nördlichen Himmel zuerst ein Paar helle rothe Stellen, wie von einem starken Feuerzeichen; bald aber breiteten sie sich nach beiden Seiten hin aus, und bildeten einen zwar nicht ununterbrochenen, aber doch beinahe vollständigen Bogen, der sich in ungleicher Breite und mit ungleicher Stärke des Lichtes von Nordwest nach Nordost hinzog, und gleichsam eine glänzende Pforte darstellte. Der eingeschlossene Raum zeigte zwar, bis an den Horizont herab, einen ziemlichen Grad von Helligkeit, aber von aufschießenden Strahlen, wie bei anderen glänzenden Nordlichtern, war hier Nichts zu sehen. Die Lebhaftigkeit des Glanzes änderte sich vielfach ab; mehrmals schien er ganz erlöschen zu wollen; und meistens waren es nur einzelne Stellen, in welchen die Gluth gleichsam wieder ange-

facht und bis zu einem dunkeln Roth gesteigert wurde. Doch waren die Sterne der Cassiopeja und des großen Bären, die wegen des hellen Mondscheins überhaupt nicht sehr glänzten, noch deutlich dadurch zu erkennen. Merkwürdig war, daß einzelne Theile des leuchtenden Bogens sich hoch am Himmel hinauf, und selbst in die südliche Hälfte desselben zogen; so daß gegen 10 Uhr erst der obere Theil des Orion (Bellatrix und Beteigeuze), bald darauf aber auch der ganze untere Theil desselben davon bedeckt, und wie mit einem dunkelrothen, aber durchsichtigen Schleier umgeben war, während der übrige Theil des Bogens kaum noch wahrgenommen werden konnte.

c) Beobachtung zu Halsbrücke bei Freiburg im Erzgebirge, vom Bergwerks-Eleven v. Hoff.

Es wurde uns gemeldet, daß das Zeichen einer großen Feuersbrunst am Himmel zu sehen sey. Wir begaben uns sogleich in's Freie, und ich erkannte den Schein sogleich für ein Nordlicht. Am nördlichen Himmel war, etwa 25° über dem Horizont, ein Bogen von der Farbe eines schönen Abendrothes, der wie ein Regenbogen auf beiden Seiten aufstand, und etwa Ein Drittheil von der Peripherie des Horizontes abschnitt. Am westlichen Ende des Bogens war die Hellung und Röthe am größten. Da unsere Aussicht, wegen der Lage im Thale, sehr beschränkt ist, und gerade nach dieser Richtung mehrere Ortschaften liegen, namentlich die Stadt Meissen, so fand meine Meinung vom Nordlicht anfangs keinen Beifall. Mir fiel es aber sehr auf, daß ein Feuerzeichen sich in einem so regelmäßigen Bogen und bei völlig reinem Himmel zeigen sollte, besonders da innerhalb des Bogens einige leichte Wölkchen waren, die gar nicht gefärbt waren, sondern vom Monde eine Hellung bekamen, die von dem schönen Rosenroth der Erscheinung sehr abstach. Es war vollkommen windstill und wir hatten 1°

bis 2° R. 9½ Uhr sah ich nur noch ein Paar schwache röthliche Flecke an beiden Seiten und in der Mitte.

11 Uhr war das Nordlicht im vollen Glanze, und bildete förmliche Strahlen, die nach einem Mittelpunkte gerichtet waren. Die Strahlen zeichneten sich durch ihr größeres Licht und auffallendes Roth aus, und reichten fast bis an den Zenith. Mir schien es als wenn eben solche Strahlen von weißlichem Lichte sich in dem unter dem Nordlichte befindlichen Himmel befänden, doch kann dies Täuschung gewesen seyn, indem das Licht des Mondes auf zarte dort stehende Wölkchen schien. Ich ging die Anhöhe hinauf, um einen freieren Horizont zu haben, konnte aber wegen des Hüttenrauchs nichts weiter sehen. Doch in sehr schneller Zeit stieg das Licht, während es etwas westlich zu rücken schien, bis über den Zenith hinauf, und jetzt sah ich, dass es sich schon ganz verändert hatte zu der Gestalt Fig. 4 Taf. II. Der Punkt *Z* lag im Zenith; bei dem Raum *D* war es völlig dunkel. Jetzt hatte es auch seinen größten Glanz, und schien mir viel brillanter als das Nordlicht von 1831, denn es war viel, dass es so hell war, da der Mond so hell schien, dass ich die gravirten Zahlen auf einem Gradbogen im Mondlicht lesen konnte. Ein ordentliches Instrument, um die Himmelsgegend und Höhe des Lichts nach Graden zu messen, hatte ich leider nicht bei der Hand. An den punktirten Stellen *RR*, wo das Roth am stärksten war, konnte ich keine Sterne durchsehen, aber an den übrigen Stellen sah ich alle Sterne. Um 12 Uhr nahm es ab. Gegen 1 Uhr erhob sich sehr heftiger Südwind, der bis jetzt (den 19.) noch dauert. Heute früh waren etwa —3° bis —4° R. Der Himmel ist blau, mit dünnen weißen Wölkchen.

---

Hierbei habe ich Folgendes zu bemerken. Ich glaube nicht, dass der Mondschein dem Glanze des Nordlichts

nachtheilig gewesen ist, sondern vielmehr, daß er denselben erhöht, und das Roth verschönert, höher und lichter gemacht hat. Der Umstand, daß man durch die Stellen, an denen die Röthe am stärksten war, keine Sterne sehen konnte — auch ich bemühte mich vergebens die bekannten helleren Sterne darin zu finden — dieser Umstand zeigt, dünkt mich, deutlich, daß das Nordlicht materiell genug ist, um das Licht des Mondes zu reflectiren, und ist dieses der Fall, so kann der Mondschein auch den Glanz des Nordlichtes erhöhen.

K. E. A. v. H.

3) Beobachtung zu Gnadenfeld bei Kosel in Oberschlesien, von  
F. W. Kölbinger.

Die hier beschriebene Erscheinung zeichnet sich vor den meisten Beschreibungen, die ich von dem Nordlicht gelesen, in vielen Stücken aus, und ist durch das *nicht* Beobachtete vielleicht nicht minder merkwürdig als durch das Beobachtete. Die folgende Beschreibung ist mit besonderer Rücksicht auf den Artikel Nordlicht in Gehler's physikal. Wörterb. N. A. abgefaßt worden. Gern hätte ich noch genauere Angaben über die Höhe der Erscheinungen hinzugefügt, aber ein Instrument zu Messungen war nicht vorhanden, und mit freiem Auge Höhen am Himmelsgewölbe zu schätzen, ist für einen völlig Ungeübten ohne große Täuschungen fast nicht möglich. — Den Tag über hatte ein dicker feuchter Nebel auf dem Lande gelegen, der sich aber gegen Abend hob; als die Dämmerung eintrat, war der Himmel leicht überzogen, und der nur zwei Tage vom Vollmond entfernte Mond schien hell, mit einem kleinen Hof von lebhaft gelber Farbe umgeben, durch das leichte Gewölk, das von einem sanften Südostwind bewegt wurde. Um halb 9 Uhr wurde die ungewöhnliche Lichterscheinung zuerst hier bemerkt. Etwa in der Höhe von 40° sah man am nordwestlichen Himmel einen sich weit verbreitenden karmoi-

sirothen Schein, in welchem man zuerst drei breite Streifen unterscheiden konnte, die aber bald zu einem zusammenhängenden Schein verfloßen. Das Licht schien sich vor dem zarten Gewölk am Himmel zu befinden, und war dem Widerschein einer Feuersbrunst nicht unähnlich, unterschied sich aber doch schon durch die bezeichnete rothe Farbe, die keine Beimengung von Gelb hatte, und auch dadurch, daß einige niedriger stehende Cirri an ihrem *oberen* Rand davon lebhaft geröthet erschienen. Weder ein Flackern noch sonst eine Lichtbewegung war dabei zu bemerken; nur einigemal wurden gelbliche Lichtblitze, wie Sternschnuppen (es waren vielleicht wirklich welche), darin gesehen. Der untere Theil des Himmels an dieser Seite schien fast klar zu seyn; nur wenige Grad hoch lag eine Nebelbank auf dem Horizont mit ganz gerader Begränzung von N. über W. hinaus; weder von einem dunkeln Segment noch von einem Lichtbogen war das geringste zu bemerken. Der rothe Schein bewegte sich etwas westlich, kam niedriger und erlosch allmählig, fing aber bald darauf noch niedriger in WNW. bei dem Sternbild der Cassiopeja wieder an sich zu zeigen. Der Himmel war hier nur mit leichtem Nebel überzogen, so daß man die fünf größeren Sterne des Bildes schwach durchschimmern sah; der Schein war zuerst gelblich, nahm aber bald wieder die vorige karmoisinrothe Farbe an, und erlangte einen schönen Glanz, während der Himmel sich beinahe gänzlich abräumte und der Mond ganz klar nicht weit vom Zenith entfernt stand. Auch hier erlosch der Schein allmählig wieder, und fing zugleich im NNO., nahe östlich vom großen Bären, an einer *völlig heiteren* Stelle des Himmels an sich zu zeigen, und während er am westlichen Himmel verschwand, erreichte er hier wieder einen ausgezeichnet hellen Glanz in prachtvолlem Blutroth, ungeachtet des nahen Mondes. Die hellste Stelle war beim Schwanz des großen Bären (doch sah man deutlich Sterne durch), und von da ging der Schein

herunter bis zu der Wolkenschicht, welche sich hier etwa  $10^\circ$  über den Horizont erhob. Um 9 Uhr verbreitete sich von hier aus ein rosiger Schimmer durch das ganz wolkenleere Zenith nach dem Westpunkt des Himmels bis in die Plejaden hinein, wo er wieder lebhafter sich färbte, erreichte aber den Horizont nicht. Während im Verlauf einer Viertelstunde der Schimmer am westlichen Himmel wieder verschwand, rückte der Schein am östlichen Himmel bis nach ONO. und etwas tiefer zum Arktur hinab, wo er um  $9\frac{1}{2}$  Uhr recht lebhaft war. Da verbreitete sich abermals von da aus ein rother Schimmer über den heiteren Himmel, und diesmal in der Richtung eines größten Kreises nach WSW., wo er an der Schulter des Orion bei Bellatrix um 10 Uhr recht hell wurde. Der Himmel war hier noch ganz klar, im O. aber, wo dichtere Wolken aufzogen, war nun aller Schein verschwunden. Als die Trübung des Himmels zunahm, erlosch auch hier allmählig nach  $10\frac{1}{4}$  Uhr der lebhaft rothe Schimmer, rückte mit schwächerem Licht über W. nach WNW. und verschwand hier. Am nördlichen Himmel aber, etwa von NNW. bis NO., erschien die dichtere Wolkendecke, die keine Sterne mehr durchschimmern liefs, noch wie von einem rothen Schimmer gefärbt, bis um  $10\frac{1}{2}$  Uhr alles verschwunden war. Der Himmel war nun so dick überzogen, daß der Mond keinen Schatten mehr warf, und nur noch selten durch die Wolken hindurch erblickt wurde. Die Bewölkung wurde immer dicker, und bis  $11\frac{1}{2}$  Uhr, wo die Beobachtung geschlossen wurde, konnte man nichts weiter bemerken. Das Thermometer zeigte  $+1^\circ$ , das Barometer stand auf  $334^m,25$  (bedeutend über seinen hiesigen mittleren Stand); es fiel in der Nacht um  $1^m,5$ , und am folgenden Morgen wehte, bei gleichem Thermometerstand ein heftiger Wind aus NW., der gegen Abend stürmisch wurde.



4) Beobachtung zu Köln von Hrn. Adolph Leist<sup>1)</sup>.

Das Nordlicht vom 18. Februar d. J., welches, sowohl in Bezug auf Glanz und Umfang, als wie auch auf Zeitdauer den großartigsten Erscheinungen dieser Art in hiesiger Gegend würdig an die Seite gestellt werden kann, zeichnete sich während seiner ununterbrochenen Fortdauer von des Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr bis zum 19. Morgens 3 Uhr 20 Minuten, besonders durch vier Hauptmomente (stärkste Lichtstrahlungen) aus.

*Der erste Hauptmoment* fiel 10 Minuten vor 8 Uhr ein und währte 20 Minuten. Das Nordlicht umfasste den ganzen nördlichen und westlichen Himmelsbogen, und erstreckte sich nahe zum Zenith hinauf; matte röthliche und weißliche Streifen trennten sichtbar einen größeren — nördlichen — von einem kleineren — westlichen — Theil; dieser bildete ein großes, fast rundliches Feuermeer, dessen Ausströmungspunkt (Knoten), in dieser Zeit der ersten Ausbreitung des Nordlichts, zwischen dem Siebengestirn und den Hyaden lag; jener hingegen bestand aus den verschiedenartigsten licht- und dunkelrothen Streifen, die sich vom Horizont nach dem Zenith hinauf erstreckten, und ebenfalls einen dunkelroth hervorstechenden Knoten in der Gegend zwischen Arcturus und der Krone fand.

Die Sternbilder, welche zwischen den beiden Linien liegen, die man sich von den Zwillingen über den Wallfisch und von den Zwillingen über Pegasus nach dem Horizonte gezogen denkt, schwammen in dem bezeichneten

1) Mittheilung von Hrn. Ober-Bergrath und Professor Nöggerath in Bonn, welcher derselben folgende Bemerkung beifügt: »Diese interessante Notiz, von Hrn. Appellationsrath Leist in Köln, ist zwar bereits für ein großes, aber locales Publicum in den von mir herausgegebenen *Rheinischen Provinzial-Blättern* (April-Heft 1837) abgedruckt. Dort wird sie aber nur in die Hände eines kleinen Kreises von naturwissenschaftlichen Lesern gelangen, und deshalb schien es geeignet, sie in Ihren *Annalen* hierdurch wörtlich wiederlauten zu lassen.«

matten Uebergangslichte, durch welches das Nordlicht gleichsam eine Theilung in zwei ungleiche Hälften erhielt.

Eine Linie aber von den Zwillingen über Bellatrice und eine von den Zwillingen über den kleinen Löwen nach dem Horizonte geben den Ausschnitt an, der vom Nordlicht nicht berührt wurde.

Um 8 Uhr 20 Minuten hörten die, anfänglich starken Vibrationen des Nordlichts auf, Thermometerstand  $+4\frac{1}{2}^{\circ}$ . Barometer 28,1.

Von  $8\frac{1}{4}$  bis 10 Uhr 50 Minuten bildeten unzählige Lichtwechslungen, die (bis zur letztgenannten Zeit) beinahe bis zu einem völligen Erlöschen des Nordlichts abgenommen hatten, den Uebergang zu dem zweiten Hauptmomente, welcher 10 Uhr 50 Minuten einfiel.

(Um 10 Uhr stand Thermometer  $+4$ . Barometer 28.)

Die genannten Knoten, welche jetzt nun schon in den Hyaden und in der Krone lagen (die Knoten waren feststehend, während die Sternbilder fortrückten) färbten sich plötzlich hochroth, sandten ihre Strahlen dem Horizont zu, dem Zenith hinauf, und östlich und westlich hinaus, und augenblicklich schwamm der ganze östliche und westliche Himmel in einem unendlich schönen Feuermeer von den mannigfachsten Strahlen- und hochrothen Gruppenbildungen; mitten durch den, etwa  $5^{\circ}$  im Durchmesser haltenden Knoten in den Hyaden erstreckte sich zum Zenith hinauf ein, ungefähr 20 Minuten breiter dunkelrother Streif, der dem genannten Knoten und der ganzen Himmelsgegend ein wunderbar ergreifendes Aussehen verlieh; die Sterne aber, namentlich die der drei ersten Größen, funkelten mit erhöhtem Glanze durch das Nordlicht, und schienen an Gluth mit dem über ihnen schwebenden Mars wetteifern zu wollen; namentlich zeichneten sich in dieser Beziehung das Auge des Stiers (der hellstrahlende Aldebaran), die Gürtelsterne des Orion, das Siebengestirn, Capella und die Sterne der Cassiopeja aus; nur 15 Minuten währte dies bewun-

dernswürdige Schauspiel, welches noch erhöht wurde durch die höchste Reinheit und Klarheit der Luft in den vom Nordlicht nicht erreichten Regionen; der Mond leuchtete hell, und man erkannte dennoch die Sterne niederer Gröfsen in seiner Nähe, und bis zum Horizont hinab ganz deutlich.

Da ich diese, so wie die späteren Beobachtungen ausserhalb der Stadt im Freien machte, wo ich weder Magnetnadel noch Thermometer oder Barometer bei mir hatte, so kann ich über den Stand dieser Dinge bei diesem so ausserordentlich plötzlichen Aufschwunge des Nordlichts leider nichts Beobachtetes mittheilen.

Um 11 $\frac{1}{4}$  Uhr waren, ausser den genannten Knoten, einigen matten Lichtandeutungen und elektrischen Sprühungen, nur noch geringe Merkmale der, noch vor wenigen Minuten so ausserordentlichen Erscheinung geblieben, da färbten sich die beiden Knoten plötzlich wieder, und es trat um 11 Uhr 20 Minuten der dritte Hauptmoment ein. — Der östliche Knoten sandte keine Strahlen aus, sondern blieb gerundet, erweiterte aber seinen Umfang von etwa 3° im Durchmesser auf etwa 8°, und nahm eine tiefe dunkelrothe Farbe an. Der Knoten in den Hyaden aber sandte ein Feuermeer aus, welches sich bis zur Cassiopeja erstreckte, und den ganzen westlichen Himmel zwischen Cassiopeja und den Hyaden erfüllte. Merkwürdig waren die in diesem Raume stattfindenden vier Strahlenbildungen, welche dadurch entstanden, dafs drei glänzend weisse Streifen, welche sich vom Horizont zum Zenith hinauf erstreckten, das lichtrothe Feuermeer in vier, beinahe gleich große Theile; theilten nur die beiden äusseren Theile waren um ein wenig gedehnter, und nicht so genau begränzt. Sprühungen und Strahlenbildungen wurden namentlich in den beiden mittleren Theilen wahrgenommen.

Nur 10 Minuten währte diese Erscheinung; kurz vor 11 Uhr 30 Minuten theilten sich die letztgenannten Strei-

fen, und um 11 Uhr 35 Minuten (es wird sogleich gesagt werden, warum das Nordlicht mehrere Minuten unbeachtet blieb) waren nur noch einzelne, weithin, ja sogar bis in die Nähe des hochschwebenden Mondes sich ziehende, kleine Nordlichtmassen sichtbar, der östliche Knoten behielt aber seine Ausdehnung, obgleich diese nur lichtschwach war.

Um 11 Uhr 28 Minuten trat, von der durchsichtigsten Atmosphäre begünstigt, die Bedeckung des Mars durch den Mond ein, und währte bis wenige Minuten nach 1 Uhr, wo dann der Mars an der westlichen Seite des Mondes wieder heraustrat. — Eine Stunde 35 Minuten hatte die Bedeckung gewährt! Wohl selten hat ein schöneres Wetter eine so großartige astronomische Erscheinung begünstigt, wohl selten ist sie unter so glücklichen Zusammentreffungen eingetreten. Auf der einen Seite der klarste, durch kein Wölkchen getrübe Himmel, auf der andern unendlich viele kleine und grössere Nordlichttheilchen, und über den ganzen sichtbaren Himmel ausgestreut die schönsten Sternbilder der nördlichen und südlichen Hemisphäre mit ihren vielen hellglänzenden Sternen 1ster und 2ter Gröfse, in deren Mitte gleichsam, der größte der Planeten, Jupiter, ganz nahe dem Monde strahlte; der zu Anfang des Nordlichts eingetretene rauhe Luftzug hatte ganz aufgehört, es war gelinde Witterung eingetreten, und kein Lüftchen rührte sich. Es war eine außerordentlich schöne Nacht! —

Zwischen 12 Uhr und 12 Uhr 30 Minuten war der ganze Himmel von Süd nach Nord meloneuartig mit milchweißen Streifwolken überzogen, zwischen welchen sich gruppenweis Schäfchenwolken durchzogen, in Ost und West aber viele einzelne Nordlichtwölkchen in fortwährendem Bilden und Verschwinden das Auge fesselten.

Gleich nach 1 Uhr trat, wie schon gesagt, Mars an der Westseite des Mondes hervor, um 1 Uhr 10 Minu-

ten färbte sich der östliche Knoten etwas hochrother; aber nur auf wenige Minuten; im Westen färbte sich der Knoten ebenfalls und sandte einige matte Strahlen aus, so währte dies momentane Emporflackern und Erlöschen (ähnlich dem Ausbrennen eines Lichtes) bis 10 Minuten nach 2 Uhr; da trat der vierte und letzte Hauptmoment ein.

Plötzlich färbte sich der östliche Knoten dunkelroth (dunkelrother wie je während der ganzen Dauer des Nordlichts), der westliche Knoten behielt noch einige Secunden sein mattes, kaum noch bemerkbares Licht, dann aber erhellte er sich hochroth, und augenblicklich sprühten von ihm Strahlen nach allen Richtungen; beide Knoten waren wieder durch ihre Strahlen verbunden, doch nicht lange währte der Reiz des, durch mannigfache Nüancirung gleichsam neu sich gestaltenden Schauspiels; eine dunkle Regenwolke zog am westlichen Horizont herauf; bedeckte sehr bald den westlichen Knoten und überzog nach und nach den ganzen Himmel, so daß um 3 Uhr 20 Minuten auch der östliche Knoten überzogen war; bald darauf fiel Regen ein, der bis zum Mittag fortwährte.

Als ich um 3 Uhr 30 Minuten in meiner Wohnung anlangte fand ich die Magnetnadel ruhig, Thermometer  $+2^{\circ},5$ , Barometer 27,8.

Noch darf ich nicht unerwähnt lassen, daß die beiden Ausströmungspunkte (in diesem Aufsätze Knoten genannt) gleichsam in den höchsten Punkten des Nordlichts lagen, und daß eine sie verbindende Linie die Gränze des Lichts angiebt, welche nur in den vier Hauptmomenten überschritten wurde.

Merkwürdig ist das Zusammentreffen der Erscheinungen am Morgenhimmel vom 18. Octob. vergangenen Jahrs und 16. Februar dieses Jahrs. In Folge dessen erwartete ich das Nordlicht schon am 16. Februar Abends,

das Nachmittags 4 Uhr plötzlich eintretende Regenwetter vereitelte jedoch diese Erwartung; es sey mir erlaubt hier Folgendes darüber anführen zu dürfen:

Am 18. October v. J. wie am 16. d. J. erhob sich, kurz vor dem Hervortreten der aufgehenden Sonne, ein starker Nebel, der ungefähr  $10^{\circ}$  in die Höhe stieg, dann aber in seinem ferneren Aufsteigen von einer starken Nebelströmung, die sich von Süd nach Nord über jene sehr schnell hinweg fortwälzte, aufgehalten wurde; als diese Nebelströmung den Nordpunkt erreicht hatte, stieg die ganze Nebelmasse in die Höhe und bezog den ganzen sichtbaren Himmel; bald darauf senkte sich der Nebel, und es ward:

- a) am 18. October v. J. ein durchaus schöner Tag, dem sich ein äußerst glanzvoller Sonnenuntergang und ein sehr schöner Abend anschloß, an welchen sich wieder um 9 Uhr das Nordlicht reihte;
- b) am 16. Februar d. J. hielt jedoch das heitere schöne Wetter nur bis Nachmittags 4 Uhr an, wo sich dann trübes, und am Abend regnigtes Wetter einstellte, welches auch bis zum 17. Nachmittags anhielt, dann aber sich aufheiterte, und nun einen prachtvollen Sonnenuntergang herbeiführte, mit ungewein erhöhtem Lichtglanze, der selbst noch fortwährte, als die Sonne schon eine geraume Zeit untergegangen war; da in dieser Erscheinung sehr viel Uebereinstimmung mit den Erscheinungen am Abend des 18. October v. J. lag, so hielt ich dies für eine Fortsetzung der, durch das Regenwetter am 16. unterbrochenen elektrischen Erscheinungen, und erwartete demnach am 17. das Nordlicht, welches sich jedoch erst am 18. Februar Abends in der vorher beschriebenen Pracht einstellte.

Wenn ich nun noch bemerke, dafs ich bei zwei Nordlichterscheinungen, wovon ich die eine im Jahr 1823 auf der Insel Dänholm beobachtete, ganz ähnliche Wetter-

tererscheinungen, wie am 18. October v. J. (homogenen des 16. und 18. Februars d. J.) beobachtete, so drängen sich hier die Fragen auf, deren Prüfung ich bescheidenlichst gelehrten Forschungen anheimstelle: »Sollten wohl die erwähnten Morgennebelströmungen mit dem Nordlicht in Verbindung stehen? Und sollten nicht vielleicht genaue Beobachtungen an verschiedenen Orten in dieser Beziehung angestellt, zu annähernd erläuternden Resultaten über das Wesen des Nordlichts überhaupt, und namentlich über das Erscheinen derselben in unseren Gegenden führen?«

#### 5) Anderweitige Beobachtungen.

Auch außerhalb Deutschland ist das Nordlicht vom 18. Febr. d. J. an mehren Orten beobachtet worden, namentlich in *Frankreich* zu *Paris*, *Autonne* (bei Meaux), *Luzarches*, *Beauvais*, *Versailles*, *Saargemünd* (Sarreguemines), *Morlaix*, *Besançon*, *Montpellier* und *Marseille* (*Compt. rend.* 1837, I, p. 263 und 337), so wie in *Italien*, Zeitungsnachrichten zufolge, in *Venedig*, in *Rom*, und an der Küste von *Istrien*, in den Gewässern der Klippen von Brioni, vom Lieutenant Milonopulo auf der Golette Sphynx. In Betreff der Beobachtung zu Paris bemerkt Hr. Arago, daß das Nordlicht, wie gewöhnlich, die Magnetnadel sehr beunruhigt habe, ohne jedoch in diesen Störungen irgend einen Zusammenhang mit der Lage der Punkte, wo das Licht am hellsten war, zu zeigen. Zu Autonne wurde um 8<sup>h</sup> 45' Abends ein Bogen am südlichen Himmel gesehen; zu Paris war dieß nicht der Fall, vielmehr bildeten die Lichtschimmer, welche das Phänomen nach beiden Seiten aussandte, nur vereinzelte Flecke und keine zusammenhängende Zone. Uebrigens zeichnete sich das Meteor auch in Frankreich durch sein sehr rothes Licht aus.

dranten für die eine Klasse Annäherung der Farbencurven stattfindet, in welcher bei der andern ein Entfernen beobachtet wird. Bezeichnen wir nun die vier Quadranten wie bei den einaxigen Krystallen, so verhalten sich unter den von mir untersuchten Krystallen der zweiaxige Glimmer, Talk, Arragonit, Salpeter, Diopsid und Feldspath wie die negativen einaxigen: Kalkspath, Beryll, Glimmer, Turmalin und Idocras, hingegen Topas und Gyps wie der positive Zircon. Die unsymmetrische Vertheilung der Farben in den einzelnen Ringen tritt bei Gyps und Feldspath im circularen Lichte noch schärfer hervor als im linearen, auch erscheint der Centralfleck viel mannigfacher gefärbt.

---

XV. *Notiz über die in der Nacht vom 12. auf den 13. und vom 13. auf den 14. November 1836 zu Braunsberg in Ostpreussen beobachteten Sternschnuppen; von L. Feldt.*

---

In den zwei November-Nächten, vom 12. auf den 13. und vom 13. auf den 14., in welchen man an mehreren Orten in Deutschland und Frankreich ungewöhnliche Sternschnuppenfälle beobachtet hat, wie diese Annalen, Bd. XXXIX S. 353 und 415 berichten, sind von mir hier nachstehende Aufzeichnungen gemacht worden.

In der Nacht vom 12. auf den 13. November war der Himmel ganz heiter; es zeigten sich aber von 6 Uhr Abends bis gegen Mitternacht nur sehr wenige Sternschnuppen. Ich zählte in diesen sechs Stunden, in welchen ich genau auf die Erscheinung dieser Meteore aufmerksam war, im Ganzen 13 Sternschnuppen, worunter vier Sternen erster und zweiter Gröfse glichen. Von 12 Uhr des Nachts bis 5<sup>h</sup> 30' des Morgens wurde nicht



beobachtet. Von 5<sup>h</sup> 30' aber bis 6<sup>h</sup> des Morgens beobachtete ich in den Sternbildern des Löwen, Bootes, Fuhrmann und Orion 17 Sternschnuppen, unter welchen sich vorzüglich 11 durch ihre Gröfse und ihren Glanz auszeichneten. Von diesen 11 Meteorcn glichen 8 Sternen erster Gröfse, und 3 waren sogar noch heller.

Vom 13. auf den 14. November war es Abends trübe, gegen 4 Uhr des Morgens wurde es aber heiter, und ich zählte von 4<sup>h</sup> 30' bis 5<sup>h</sup> 35' im Ganzen 33 Sternschnuppen, wobei mir indessen noch einige während des Aufzeichnens entgangen seyn können. Unter diesen 33 Sternschnuppen waren 10 grofse, 1 hatte einen schwachen Schweif, und die übrigen sind meistens als Sternen zweiter und dritter Gröfse gleich angemerkt.

Von einigen dieser Sternschnuppen habe ich die Rectascension und Declination des Anfangs- und Endpunkts der durchlaufenen Bahn in den Sternkarten auf folgende Weise verzeichnet,

Den 12. November.

- 1) Um 6<sup>h</sup> 26' mittl. Braunsb. Zeit. Eine sehr helle Sternschnuppe erster Gröfse; sie durchlief ihren Weg langsam, in einer Zeit, die mehr als 2 Secunden betrug.

Des Anfangsp.  $AR=127^{\circ} 30'$ ; Decl. =  $+58^{\circ}$ .

Des Endpunkts  $AR=159 20$ ; Decl. =  $+57 15'$ .

- 2) Um 7<sup>h</sup> 36'. Eine kleine Sternschnuppe dritter oder vierter Gröfse durchlief ihren Weg schnell.

Des Anfangsp.  $AR=272^{\circ}$  ; Decl. =  $+41^{\circ} 40'$ .

Des Endpunkts  $AR=267 30'$ ; Decl. =  $+38 40$ .

- 3) Um 8<sup>h</sup> 41'. Eine Sternschnuppe zweiter Gröfse, Dauer gegen 2 Secunden.

Des Anfangsp.  $AR=276^{\circ} 15'$ ; Decl. =  $+40^{\circ}$ .

Des Endpunkts  $AR=273 30$ ; Decl. =  $+44^{\circ}$ .

- 4) Um 9<sup>h</sup> 34'. Eine Sternschnuppe erster bis zweiter Gröfse, Bewegung langsam.

Des Anfangsp.  $AR=230^{\circ} 36'$ ; Decl.= $+72^{\circ} 30'$ .  
 Des Endpunkts  $AR=231$  ; Decl.= $+60$  .

Den 14. November.

1) Um  $5^h 1'$  d. Morgens. Eine Sternschnuppe dritter Gröfse, Bewegung sehr langsam.

Des Anfangsp.  $AR=70^{\circ}$  ; Decl.= $39^{\circ} 45'$ .

Des Endpunkts  $AR=66 33'$ ; Decl.= $33 30$ .

2) Um  $5^h 7'$ . Eine Sternschnuppe dritter Gröfse. Dauer gegen 3 Sekunden.

Des Anfangsp.  $AR=2^{\circ}$ ; Decl.= $+86^{\circ} 15'$ .

Des Endpunkts  $AR=14$  ; Decl.= $+74 30$ .

3) Um  $5^h 18'$ . Eine sehr schöne Sternschnuppe erster Gröfse.

Des Anfangsp.  $AR=67^{\circ}$  ; Decl.= $+15^{\circ}$ .

Des Endpunkts  $AR=65 30'$ ; Decl.= $+10 15'$ .

4) Um  $5^h 23'$ . Eine Sternschnuppe erster bis zweiter Gröfse. Dauer 2 Sekunden.

Des Anfangsp.  $AR=81^{\circ}$  ; Decl.= $45^{\circ}$ .

Des Endpunkts  $AR=75^{\circ} 30'$ ; Decl.= $44 45'$ .

Wäre es möglich gewesen für die eine oder die andere dieser Erscheinungen von entfernten Beobachtern correspondirende zu erhalten, so hätte sich die Höhe und Bahn wenigstens für die helleren dieser Meteore vielleicht berechnen lassen.

## XVI. Unerwarteter Wasser-Ausbruch zu Hegermühl bei Neustadt-Eberswalde.

Im vorigen Jahre wurde auf dem Hofe des großen Beamtenhauses des Königl. Messingwerkes Hegermühl am Finow-Kanal, unfern Neustadt-Eberswalde, ein Brunnen gegraben, der einige interessante Erscheinungen dargebo-

ten hat, die in dem Folgenden nach den Notizen des Oberhütten-Inspectors Herrn Schirmeister angeführt werden sollen. Der Brunnen hatte am 26. April 1836 eine Tiefe von 43 Fufs, und zwar von oben nieder

6 Fufs in Dammerde und Sand,

4 $\frac{1}{2}$  Fufs in Lehm,

32 $\frac{1}{2}$  Fufs in Thon von verschiedener Beschaffenheit erreicht. Von oben nieder war derselbe auf eine Tiefe von 16 Fufs mit Holz, 9 Fufs lang und weit ausgebaut, eine Senkmauer von 22 Fufs Höhe und 4 Fufs lichter Weite reichte bis 38 Fufs Tiefe, und die untersten 5 Fufs waren in dem Thon ohne weitere Verwahrung ausgegraben. Bis dahin hatte der Brunnen nur wenig Sammelwasser getroffen. Während der Mittagszeit der Arbeiter brach das Wasser unter der Senkmauer durch und stieg schnell empor, noch innerhalb des Holzbaues in jeder Minute 1 Zoll hoch oder etwa 7 Kubikfufs liefernd. In einer Tiefe von 4 Fufs unter der Oberfläche des Hofes schien das Wasser still zu stehen, indessen nur weil es sich in der über dem Lehm befindlichen Sandlage verbreitete und diese mit der Dammerde in einer Fläche von 15 Fufs Breite und 21 Fufs Länge fortrifs, und dadurch an mehreren kleinen Gebäulichkeiten Schaden verursachte. Das Wasser drang gleichzeitig in einen 8 Fufs von dem Brunnen liegenden Fruchtkeller und in den 15 Fufs entfernten Keller des Beamtenhauses ein.

Am folgenden Morgen war das Wasser 2 Fufs gefallen und stand 6 Fufs 3 Zoll unter der Oberfläche des Hofes; der Brunnen war bis zu einer Tiefe von 28 Fufs, also etwa 15 Fufs hoch, mit Sand erfüllt. Man versuchte das Wasser bis zu der Tiefe der schon fertigen Senkmauer auszupumpen, um dieselbe weiter in die Höhe zu führen; dies gelang auch mit Hilfe einiger grossen, von der Baubehörde des Finow-Kanales geliehenen Pumpen, mit denen 9 Kubikfufs in der Minute gehoben werden konnten, und die Mauer wurde bis zur Oberfläche des

Hofes ohne Schwierigkeiten heraufgeführt. Das Wasser stieg nun in dem Brunnen bis 2 Fufs unter die Oberfläche des Hofes, etwas über die Scheidung des Sandes und Lehms; wahrscheinlich fand das Wasser in dem Sande einen Abflufs und konnte deshalb nicht höher steigen. Dieser Sand ist 13 Fufs  $6\frac{1}{4}$  Zoll höher als der Wasserspiegel des benachbarten Hüttenteiches. Sobald als der Sand aus dem gemauerten Theile des Brunnens bis zur Tiefe von 38 Fufs fortgeräumt worden war, stieg das Wasser in dem Brunnen bis zu dem mit dem Hofe gleich liegenden Mauerrande, und flofs, wenn auch nicht in bedeutender Menge, darüber weg.

Um weiteren Schaden von den benachbarten Gebäuden durch Unterspülung der Fundamente abzuwenden, wurde eine Röhre in 5 Fufs Tiefe unter der Oberfläche in den Brunnen gelegt, aus welcher seit dem 15. Mai das Wasser fortdauernd abflofs. Diefs war noch nicht ausreichend, weil dessen ungeachtet Wasser in den Kellern stehen blieb, und man mußte sich entschliessen eine solche Ableitung des Wassers in einer Tiefe von  $9\frac{1}{4}$  Fufs unter der Oberfläche des Hofes zu bewirken. Am 2. September wurde ein Versuch gemacht das Wasser auszupumpen, und es ergab sich dabei, in einer Tiefe von 7 Fufs 2 Zoll unter der Oberfläche des Hofes, ein Zuflufs von 3,1 Kubikfufs in *einer* Minute. Nachdem im October eine Röhrentour von 4 Zoll im Lichten weiter gufseiserner Röhren in der angegebenen Tiefe von  $9\frac{1}{4}$  Fufs bis zu dem Untergraben des Hüttenwerkes gelegt worden war, weil die Ableitung nach dem Oberwasser Schwierigkeiten in dem Terrain fand, ergab sich aus der Mündung dieser Röhrentour, bei einer Entfernung von 606 Fufs von dem Brunnen, ein Abflufs von 3,33 Kubikfufs in *einer* Minute. Die Temperatur des Wassers, beim Austritt über dem Brunnen, betrug  $8^{\circ}$  R., welche sich auch bei öfter wiederholten Beobachtungen bis zum

16. December völlig constant, ohne irgend eine Abweichung gezeigt hat.

Der beträchtliche höhere Stand welchen das Wasser in diesem Brunnen über dem benachbarten Hüttenteich und über dem Oberwasser der bei demselben liegenden Schleuse des Finow-Kanales mit etwa 19 $\frac{1}{4}$  Fufs erreicht hat, zeigt, dafs derselbe mit dem Wasser des Kanales in keiner Verbindung stehen kann. Dieser höhere Stand wird nur durch eine Verbindung des Brunnens mit einigen Seen erklärlich, welche nördlich von Hegermühl liegen. Es sind folgende: der Schulzen-See auf der Hegermühler Feldmark, derselbe liegt nur wenige Fufs über dem Spiegel des Hüttenteiches; der große Buckow-See auf der Feldmark von Lichterfelde; der kleine Buckow-See und der große Ueder-See auf der Feldmark von Steinfurth. Diese drei Seen fließen in der genannten Reihenfolge in einander ab; der Möllen-See, nahe am Finow-Kanale, nimmt ihre Zuflüsse auf, und führt sie dem Kanale unterhalb der Grafenbrück'schen Schleuse in einem 14 Fufs über dem Hegermühler Hüttenteiche liegenden Niveau zu. Der große Buckow-See ist  $\frac{3}{4}$  Meile von Hegermühl entfernt, der kleine Buckow-See 1 Meile; der Ueder-See  $\frac{3}{4}$  bis 1 $\frac{1}{4}$  Meile. Der Werbelliner See, in der Gimnitzer Forst, ist 2 Meilen von Hegermühl entfernt, und steht durch den Werbelliner Kanal mit dem Finow-Kanale in Verbindung, jener hat zwei Schleusen und mündet in diesen oberhalb der Ruhlsdorfschen Schleuse. Der Spiegel des Werbelliner Sees, welcher stellenweise eine sehr große Tiefe besitzen soll, liegt gegen 30 Fufs höher als der Spiegel des Hüttenteiches zu Hegermühl, und etwa 10 Fufs höher als der höchste Stand, welchen das Wasser in dem Brunnen erreicht hat <sup>1)</sup>.

1) Das hier beschriebene Ereigniß ruft ein ähnliches in's Gedächtniß, welches sich im vorigen Jahrhundert ebenfalls in der Mark Brandenburg zutrug. S. Ann, Bd. XVI S. 607, P.

XVII. *Vermischte Notizen.*

1) *Durchbruch des Bosphorus.* — Eine, durch alte Traditionen in großen Ruf gekommene und bis auf unsere Tage unterhaltene Meinung, wird durch eine geologische Untersuchung an Ort und Stelle nicht bestätigt. Man glaubte, die Meerenge des Bosphorus habe sich in Folge eines heftigen Erdstosses gebildet, und das Gewässer des schwarzen Meeres, indem es nun den Hellespont überschwemmte, sey die Ursache der Samothracischen Sündfluth gewesen. Ohne indess den Kanal der Dardanellen zu untersuchen, dessen beide Ufer in der That aus Tertiär-Gebilden bestehen, braucht nur bemerkt zu werden, daß die europäische Küste des Bosphorus, von Buyuk-Déré bis zum schwarzen Meer, ganz aus Trachyten und analogem Gestein zusammengesetzt ist. Diese Trachyte haben blaue Grundmasse, mit weißen Krystallen darin. Ergüsse dieser Art bilden am Eingange zum schwarzen Meere die isolirten Felsen, welche aus dem Grunde von den Alten: *Insulae cyanaeae* genannt wurden. Diese Trachyte finden sich auf einer Breite von mehren Licues bis Belgrad und Kila. Die asiatische Küste dagegen, vom Riesenberge bis Fanaraki, besteht aus Uebergangskalkstein. Es ist also erwiesen, daß diese beiden Küsten niemals vereinigt waren, und wenn die Breite des Bosphorus seit den frühesten Zeiten sich verändert hat, so kann man im Gegentheil schliessen, daß sie durch den Erguß der trachytischen Gesteine auf der europäischen Küste verringert worden ist. Alle Hügel auf der asiatischen Seite bestehen vorwaltend aus Uebergangskalkstein. (Texier: Ueberblick der geologischen Beschaffenheit Kleinasiens, in *Compt. rend.* 1837, I, p. 165. — Vergl. v. Hoff's Geschichte, I, S. 105.)

2) *Hebung der Westküste von Schottland.* — Be-  
weise von derselben liefert eine neuerlich von Hrn. J.  
Smith näher untersuchte Tertiarbildung, die zu beiden  
Seiten des Clyde und im benachbarten Landstrich an-  
getroffen wird. Sie besteht aus einem mit Sand und  
Grand überdeckten fein geschichteten Thon, in welchem  
gegen 70 Species, größtentheils noch jetzt im Meere le-  
bender Muscheln vorkommen. Diese Formation erreicht  
in der Nähe des Clyde nur eine Höhe von 40 Fufs über  
dem jetzigen Meeresspiegel; an den Ufern des nicht weit  
davon entfernten Loch Lomond steigt sie aber zu 70 Fufs  
an. Wann die Hebung geschehen sey, die durch diese  
Erscheinung angezeigt wird, wagt Hr. S. nicht zu ent-  
scheiden, doch, meint er, nothwendig vor Besitznahme  
von Britannien durch die Römer, weil die von diesen an  
den Küsten des Forth und des Clyde erbauten Festungs-  
werke mit Rücksicht auf den gegenwärtigen Stand des  
Meeresspiegels angelegt sind. (*Phil. Mag. Vol. X p. 136.*)

3) *Artesische Brunnen in Württemberg.* — Auf der  
letzten Naturforscher-Versammlung zu Jena, hielt Herr  
Prof. Plieninger aus Stuttgart einen Vortrag über die-  
sen Gegenstand, aus welchen wir Folgendes herauszube-  
ben uns erlauben. In Württemberg wurden bisher 120  
Bohrungen unternommen, anfänglich um Trinkwasser zu  
erhalten, späterhin aber hauptsächlich, um bei der con-  
stanten Temperatur der Bohrquellen (10° bis 17° R.)  
mit dem Wasser derselben, nach dem Vorgange von  
Bruckmann (Ann. Bd. XXI S. 356), Mühlräder zur  
Winterszeit frei vom Eise zu erhalten, oder überhaupt  
das Aufschlagewasser zu vermehren. Die Bohrversuche  
sind bisher in den fünf in Württemberg am verbreitetsten  
Formationen gemacht: nämlich im *bunten Sandstein* einer,  
bei Calw, der bei 104 Fufs Tiefe nur anstehendes Was-  
ser lieferte; im *Muschelkalk* 17, die sämtlich mächtig  
überströmendes, und zwar stark kohlenensäurehaltiges Was-  
ser gaben; in der *Keuperformation* 46, wovon 23 ein,

freilich nur zu geringer Höhe überströmendes und 16 anstehendes Wasser lieferten, 7 ganz mislungen, im *Lias* 13, von denen nur 4 ein schwach überströmendes und 2 ein zur Pumphöhe ansteigendes Wasser gaben; in der *Juraformation* 18, wovon 9, auf der Höhe der schwäbischen Alp gemacht, erfolglos waren.

Die erste im *Muschelkalk*, und überhaupt in Württemberg, nämlich schon 1777 vorgenommene Bohrung, lieferte die heut zu Tage als Kurbrunnen so wichtige Quelle zu *Kanstadt*, und leistete so einen reichen Ersatz für die unerreichte Absicht, Salzsoole zu erlangen. Die übrigen Bohrungen sind sämmtlich in den letzten 6 Jahren unternommen. Zu Kanstadt und Berg zeigte sich dabei der merkwürdige Umstand, daß die späteren Bohrungen das Wasser der früher erbohrten und der natürlichen Quellen merklich verminderten. In der *Keuperformation* lieferten einige mislungene Versuche gleichsam *negative Quellen* <sup>1)</sup>, indem durch die Ungeduld der Un-

1) Der sogenannten *negativen Quellen*, durch welche Wasser, statt aus der Erde, in dieselbe geleitet wird, wurden schon früher (Ann. Bd. XVI S. 596 und Bd. XXI S. 356) vom Jura und vom südlichen Frankreich her Erwähnung gethan. In neuerer Zeit hat man dergleichen auch in der Gegend von Paris mit großen Nutzen angelegt. Ein Stärkmehlmacher zu *Villetaneuse*, einem Dorfe unweit *St. Denis*, schafft durch ein im Winter 1832 auf 1833 niedergetriebenes Bohrloch täglich nicht weniger als 80000 Liter schmutzigen und übelriechenden Wassers in die Erde, welches ihn, ohne diese Vorrichtung, längst genöthigt haben würde seine Anstalt aus dem Ort zu verlegen. Noch zu Anfange 1835 verrichtete dieses Bohrloch unausgesetzt seine Dienste, und vermuthlich hat sich auch seitdem nichts darin geändert. In *St. Denis* selbst, auf dem Place aux Gueldres, hat Hr. Mulot einen arteaischen Brunnen angelegt, der gleichsam eine Vereinigung von einem positiven und negativen darstellt. Er besteht aus drei concentrischen Röhren, von denen die innerste bis zu 65 Met., die mittlere 55 Met. und die äußere viel weniger tief, bis zu einer absorbirenden Erdschicht hinabgeht. Aus der innersten Röhre und aus dem Raume zwischen dieser und der mittleren sprudelt das Wasser hervor, welches zur Reinigung



ternehmer, welche um jeden Preis überströmendes Wasser haben wollten, das bereits erzielte, für Pumpen zugängliche Wasser bei dem Weiterbohren sich in Klüften verlor, was bei der Beschaffenheit des Keupermergels leicht erklärlich ist. In der Liasformatinn, am Rande der *Filder*, von welchem das Stuttgarter Thal sich herabzieht, lieferten gemachte *Einschnitte* ein reichliches Wasser, welches sich *gegen den Schichtenfall* ergießt. Auf der schwäbischen Alp bestätigte sich unverändert die früher schon bekannte Erscheinung, daß, wo sich Kuppen von Basalt und Basalttuff über die Juraformation erheben, stets Wasser gefunden wird, so daß die Bewohner, sobald sie auf dieses Gestein gerathen, mit Sicherheit auf das baldige Erscheinen von Wasser rechnen. (Amtl. Bericht üb. d. Versamml. u. s. w. zu Jena, S. 67.)

des Platzes benutzt wird; der Raum zwischen der mittleren und äußeren Röhre nimmt dagegen das vom Platze abgspülte Wasser auf, welches früher, weil es im Winter gefror, sehr lästig war (*Annuaire*, 1835, p. 246). — Am *Rhein*, namentlich in *Köln*, bedient man sich schon von Alters her solcher durch Grabung oder Bohrung in den Grundboden niedergetriebenen Abzugskanäle (dort *Senkbrunnen* genannt) zur Fortschaffung des unbrauchbaren Wassers. Auch in der Mark *Brandenburg*, wo, wie noch neuerdings ein mißlungener Versuch in Berlin selbst zum Ueberfluß gezeigt hat, die Erbohrung artesischer Brunnen niemals gelingen kann, hat man auf dem Lande in den meisten Haushaltungen eine sogenannte *Senke*, eine Grube oder einen kurzen Schacht, worin man unbrauchbare Flüssigkeiten langsam von dem lockeren Sandboden einsaugen läßt. — Daß sich in Ländern, wo der Boden aus klüftigem Kalkstein besteht, solche *Senkbrunnen* auch sehr häufig von der Natur gebildet finden, davon geben die erst kürzlich in den *Annalen* (Bd. XXXVIII S. 241 und 253) beschriebenen *Katabothra* Griechenlands noch einen interessanten Beleg. Fernere Beispiele liefern: die *Meuse* (Maaß) welche sich bei Bazailles verliert, während man noch darüber ihr altes Flussbett sieht; die *Drôme* in der Normandie, welche auf einer Weise von einem 10 bis 12 Meter im Durchmesser haltenden Schlund (*Fosse de Soucy* genannt) aufgenommen, oder, wie die Bewohner sagen, *getrunken* wird, ferner die *Guadiana* in Spanien, der *Poik* in Krain u. s. w.

4) *Periodische Salzquelle der Saline zu Kissingen.* — Diese Quelle mündet in einen cylindrischen Brun-  
nenschacht von 8 Fufs Durchmesser und 25 Fufs 9 Zoll  
Tiefe, von wo ab noch ein 4 Zoll weites und 298 Fufs  
tiefes Bohrloch niedergetrieben ist. Einige Fufs unter  
der Mündung des Schachtes befindet sich eine Seitenöff-  
nung, durch welche das überschüssige Wasser abfließt;  
was die Saline verbraucht, wird in bleiernen Röhren  
durch Pumpwerke aus dem Schachte gehoben. Diese  
ganze Einrichtung hat die Quelle i. J. 1822 durch den  
Oberberg- und Salinenrath Kleinschrod erhalten. Das  
Bemerkenswerthe an dieser Quelle ist zweierlei Art. Die  
Menge von Kohlensäure, die mit starkem Getöse und unter  
heftigem Aufwallen des Wassers entweicht, und so be-  
trächtlich ist, dafs der Schacht, trotz der Seitenöffnung,  
bis zu wenigstens 2 Fufs über dem Quellspiegel ganz  
davon erfüllt ist. Aus diesem Raum kann man das koh-  
lensaure Gas förmlich schöpfen. Ein Hut, mit der Oeff-  
nung nach oben hineingehalten, füllt sich während einer  
halben Minute so mit Gas, dafs man, wenn man ihn vor das  
Gesicht hält, unwillkürlich zurückfährt, wegen des Rei-  
zes, den die Kohlensäure in der Nase hervorbringt. Die  
zweite Eigenthümlichkeit der Quelle ist ihr periodisches  
Steigen und Fallen. In der ersten Zeit nach der Erboh-  
rung hielt sie sehr unregelmäßige Perioden. Sie blieb  
oft halbe, ganze, ja mehre Stunden aus, worauf sie mit  
der ihr eigenthümlichen Mächtigkeit wieder hervorspru-  
delte. Im J. 1823 blieb sie, zu nicht geringem Schrek-  
ken der Salinen-Inspection ganze 18 Stunden aus. Seit  
6 bis 7 Jahren hat sie indess diese »unregelmäßige Le-  
bensweise« verlassen, und geht nun in gleichen Zeitab-  
schnitten. In jeder Minute giebt sie 40 Kubikfufs oder  
16 Eimer Soole von 3,5 Grad Salzgehalt. Ohne die  
Röhren, welche die Soole zur Saline führen, steigt sie  
eine halbe Stunde und fällt eben so lang. Die Höhe,  
bis zu welcher das Wasser im Schacht steigt, ist jedoch

durch den Abflussskanal bedingt; ohne ihn würde es wahrscheinlich eine grössere Höhe erreichen. Unstreitig wird das Steigen des Wassers durch die Entwicklung des kohlen-sauren Gases bedingt. (Aus einem Vortrage des Prof. Osann auf d. Naturforsch. Versamml. zu Jenä, a. a. O. S. 53.)

5) *Entwurf zu einem riesenhaften Brunnen.* — In der Sitzung vom 16 Jan. d. J. benachrichtigte Hr. Moncey die Pariser Academie, daß er eine Actiengesellschaft gebildet habe, um zu einem industriellen Behufe einen Brunnen anzulegen von fünf Fufs Durchmesser und zwei tausend Fufs Tiefe. Er erbot sich zugleich zur Anstellung, etwa hiebei möglicher wissenschaftlicher Untersuchungen, und ersuchte deshalb die Academie um eine Anleitung. Die Academie hat das Anerbieten mit Dank angenommen, bis jetzt aber nichts von ihren Vorschlägen veröffentlicht. (*Compt. rend.* 1837, I, p. 98.)

6) *Temperaturen von Quellen in Griechenland,* nach Beobachtungen von Hrn. Puillon-Boblaye i. J. 1830.

Große Quellen, Kephalevrisy, nahe am Meer, am Ostabhänge des Peloponnes.

Quelle	Geogr. Breite.	Höhe über dem Meer. Meter.	Temperatur	
			d. Luft d. Quelle. C°.	C°.
des Erasinus bei Argos	37° 36'	15—20		17°,5
von Lerna . . . . .	37 33	3—4		17,0
- Mousto bei Astros	37 24	einige	14°	18,0
dito (nach Virlet)	dito			17,5
von Lenidi (nach Virlet)	36 58	einige		16,5
Scala in Helos . . . . .	36 50	10 etwa	23	17,5
dito	dito			17,9
Trinissa . . . . .	36 47	2		18,0
Marathonisi . . . . .	36 46	2—3	22	17,5
Vouilla . . . . .	36 44		14,5	17,0
Pigadia (Brunnen) . .	36 32			18,5
Port Hagios Georgios od. Velonidia, b. Cap Malea	36 28	25—39		19,0

## Höher liegende Quellen.

Quelle	Geogr. Breite.	Höhe über dem Meer. Meter.	Temperatur	
			d. Luft C°.	d. Quelle. C°.
Hayani . . . . .	37° 02'	250		15°,22
Giorgitsi . . . . .	37 12	350		15 ,25
Tenees, Ebene Orcho- menos . . . . .	37 45	643		13 ,00
Ghiotsa, am See Pho- nia . . . . .	37 48	825		11 ,50
Parnes . . . . .	38 10	900—1000		11 ,00
Am Meere . . . . .	37 31	0		17 ,41

Die letztere Angabe ist das Mittel aus den drei ersten Quellen-Beobachtungen der ersten Tafel. Aus den Resultaten der letzten Tafel berechnet Hr. B. die Höhe, welche 1° C. Temperatur-Abnahme entspricht, der Reihe nach zu: 114, 162, 146, 139 und 150 (bis 167) Meter. Saussure fand in den Alpen 154 Meter, die jährlichen Mittel der Beobachtungen auf dem grossen Bernhard geben 200 Meter; Hr. v. Humboldt erhielt unter dem Aequator 200 Meter.

Hr. B. bemerkt dazu, es sey unmöglich aus der Temperatur einer einzigen Quelle die mittlere Bodentemperatur eines Orts herzuleiten, da man nicht wisse, von welcher Höhe herab das Wasser komme, wie rasch es die Erdschichten durchfließe u. s. w. Doch sey es bemerkenswerth, dafs die Beobachtungen in der ersten Tafel für das Mittel der Breite, d. h. 36° 58' eine mittlere Temperatur, nämlich 17° 64' C. geben, welche mit dem Resultat der Mayer'schen Formel:  $27^{\circ},5 \cos^2 \lambda$ , d. h. 17°,55 C. fast genau übereinstimme (*Compt. rend.* 1837, I, p. 337.)

1837.

ANNALEN  
DER PHYSIK UND CHEMIE.  
BAND XXXX.

No. 4.

- I. *Photometrisches Verfahren die Intensität der ordentlichen und außerordentlichen Strahlen, so wie die des reflectirten Lichtes zu bestimmen; Bemerkungen zu Hrn. Cauchy's Vervielfältigung des Lichtes in der totalen Reflexion; Reproduction der Fresnel'schen Formeln über totale Reflexion u. s. w. Aus einem Schreiben an den Herausgeber von F. E. Neumann.*

— **H**rn. Arago's photometrisches Verfahren besteht, seinem Principe nach, darin, daß man von jedem der beiden Strahlen, deren relative Intensität man beobachten will, durch Interferenz ein Fransensystem bildet, diese beiden Fransensysteme so auf einander fallen läßt, daß die Maxima des einen die Minima des andern decken, und nun das eine System so lange auf eine *gekante* Weise schwächt, bis sich die beiden Fransensysteme vollkommen aufheben (s. diese Annal. Bd. XXXV S. 444). Diefes Verfahren ist einer fast allgemeinen Anwendung fähig, wenn man die genaue Kenntniß der Gesetze als bekannt vorausgesetzt, nach welchen sich das Licht, indem es auf ein vollkommen durchsichtiges Medium trifft, vertheilt zwischen dem reflectirten Licht und dem gebrochenen, und, wenn das brechende Medium ein Krystall ist, wie das gebrochene Licht zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahl vertheilt wird. Die Kenntniß dieser Gesetze bildet die practische Grundlage des allgemeinen photometrischen Verfahrens von Hrn. Arago, so viel wenigstens aus den unvollständig be-

kann gewordenen Notizen darüber sich entnehmen läßt. Es wird daher nicht ohne Interesse seyn, wenn ich ein Verfahren angebe, welches erlaubt, die Intensität des reflectirten, des gebrochenen, des ordentlichen und außerordentlichen Strahles mit großer Genauigkeit durch Beobachtungen zu bestimmen. Das diesem Verfahren zum Grunde liegende Princip ist bis dahin nicht zu photometrischen Zwecken angewandt, leistet aber da, wo die Umstände seine Anwendung gestatten, mehr als irgend ein gekanntes. Es besteht darin, daß man die beiden Lichtstrahlen, deren Intensität man vergleichen will, auf einander einwirken läßt. Solcher gegenseitigen Einwirkungen von Lichtstrahlen kennen wir zweierlei. Zwei in verschiedenen Azimuthen polarisirte Strahlen gleichen Ursprungs, wenn sie in derselben Richtung sich fortbewegen, bringen eine resultirende Lage der Polarisations-Ebene hervor, deren Azimuth von der relativen Intensität der beiden Strahlen abhängt. Eine Winkelmessung, die des Azimuths der resultirenden Polarisations-Ebene, bestimmt also hier die relative Intensität der beiden Strahlen. Eine zweite Art gegenseitiger Einwirkung zweier Lichtstrahlen besteht in ihrer Interferenz, die zu photometrischen Zwecken auf die Weise benutzt wird, daß man den einen Strahl um eine halbe Undulationslänge zurückverlegt in Beziehung auf den andern, und ihn nun auf eine gekannte Weise so lange schwächt, bis er den andern vollkommen zerstört, wodurch die Gleichheit der beiden Strahlen sehr genau erkannt, und daraus, da man das Verhältniß kennt, in welchem der eine Strahl gegen den andern geschwächt ist, ihr ursprüngliches Intensitätsverhältniß abgeleitet werden kann.

Auf die Oberfläche eines vollkommen durchsichtigen Mediums falle ein polarisirter Lichtstrahl, den ich zerlege in zwei andere, den einen parallel mit der Einfallsebene polarisirt, den anderen senkrecht darauf, deren Amplituden  $S$  und  $P$  seyn sollen. Das reflectirte und ge-

brochene Licht ist in diesem Falle gleichfalls polarisirt, und das erstere habe in den beiden componirenden Strahlen, welche parallel und senkrecht auf die Einfallsebene polarisirt sind, zu Amplituden  $R_s$  und  $R_p$ , in dem gebrochenen Lichte aber seyen die Intensitäten der beiden componirenden Strahlen  $D_s^2$  und  $D_p^2$ . Die Voraussetzung der vollkommenen Durchsichtigkeit des Mediums giebt unter den Gröfsen  $S$ ,  $P$ ,  $R_s$  . . . folgende Relation:

$$S^2 + P^2 = R_s^2 + R_p^2 + D_s^2 + D_p^2.$$

Die Erfahrung hat aber gezeigt, dafs mit  $S$  zugleich  $R_s$  und  $D_s$  verschwinden, und dafs es sich eben so in Beziehung auf  $P$  und  $R_p$ ,  $D_p$  verhält, daher löst sich diese Relation auf in die zwei:

$$S^2 = R_s^2 + D_s^2$$

$$P^2 = R_p^2 + D_p^2.$$

Diese zwei Gleichungen würden hinreichend seyn, die vier unbekanntnen  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $D_s$ ,  $D_p$  zu bestimmen, wenn das Verhältnifs je zweier, z. B.  $R_s : R_p$  und  $D_s : D_p$  bekannt wäre. Diese Verhältnisse erhält man aber durch die Beobachtung der Winkel, die die Polarisationsebene des reflectirten und des gebrochenen Lichtes mit der Einfallsebene bilden. Ueber diese Winkel hat Brewster so zahlreiche Beobachtungen angestellt, dafs er daraus folgende zwei Gesetze ableiten konnte:

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{\cos(\varphi + \varphi')P}{\cos(\varphi - \varphi')S}; \quad \frac{D_p}{D_s} = \frac{1}{\cos(\varphi - \varphi')} \frac{P}{S},$$

wo  $\varphi$  den Einfallswinkel und  $\varphi'$  den Brechungswinkel bezeichnet. Dies in beiden vorbergehenden Gleichungen gesetzt, giebt:

$$P^2 = R_p^2 + D_p^2$$

$$P^2 = \left( \frac{\cos(\varphi - \varphi')}{\cos(\varphi + \varphi')} \right)^2 R_s^2 + \cos^2(\varphi - \varphi') D_s^2.$$

Diese Gleichungen aufgelöst, erhält man:

$$R_r^2 = P^2 \left( \frac{\operatorname{tg}(\varphi - \varphi')}{\operatorname{tg}(\varphi + \varphi')} \right)^2 \quad D_r^2 = \frac{\sin 2\varphi \sin 2\varphi'}{\cos^2(\varphi - \varphi') \sin^2(\varphi + \varphi')} P^2$$

$$R_s^2 = S^2 \left( \frac{\sin(\varphi - \varphi')}{\sin(\varphi + \varphi')} \right)^2 \quad D_s^2 = \frac{\sin 2\varphi \sin 2\varphi'}{\sin^2(\varphi + \varphi')} S^2.$$

Die Fresnel'schen Formeln sind also vollständig und allein aus den Beobachtungen erwiesen. Für die Hinterflächen eines durchsichtigen Mediums gelten dieselben Betrachtungen; außerdem hat Brewster aus seinen Beobachtungen (Annal. Bd. XIX S. 518) für  $\frac{R_r}{R_s}$  und  $\frac{D_r}{D_s}$  dieselben Ausdrücke wie für die Vorderflächen abgeleitet, woraus hervorgeht, daß auch  $R_s^2$ ,  $R_r^2$ ,  $D_s^2$ ,  $D_r^2$  dieselben Ausdrücke wie an den Vorderflächen haben.

Hr. Cauchy hat aus seinen neuen Principien in Beziehung auf die Grenze zweier Medien (*Mémoire sur la dispersion etc.* p. 203) Formeln für die Intensität des gebrochenen und reflectirten Lichtes abgeleitet. In dem zweiten an Hrn. Libri gerichteten Brief (Ann. Bd. XXXIX S. 51) giebt er für das gebrochene Licht, wenn ich mich der so eben gebrauchten Bezeichnung bediene, folgende Ausdrücke:

$$D_r^2 = \frac{4 \sin^2 \varphi' \cos^2 \varphi}{\sin^2(\varphi + \varphi') \cos^2(\varphi - \varphi')} P^2, \quad D_s^2 = \frac{4 \sin^2 \varphi' \cos^2 \varphi}{\sin^2(\varphi + \varphi')} S^2 \quad (a)$$

Aus diesen Formeln zieht Hr. Cauchy einen Schluß, der großes Aufsehen unter den Physikern erregen mußte, nämlich, daß in dem Augenblicke, wo die totale Reflexion eintritt, wo also das reflectirte Licht mit dem einfallenden gleiche Intensität besitzt, der austretende Strahl, statt zu verschwinden, eine außerordentliche Vervielfältigung erfährt. Diese Folgerung ergibt sich in der That sogleich. Ist  $\sin \varphi' = 1$  und also  $\sin \varphi = \frac{1}{m}$ , wenn  $m$  den Brechungs-Coëfficienten bezeichnet, so erhält man aus (a):

$$D_r^2 = 4m^2 P^2, \quad D_s^2 = 4S^2,$$

wonach der austretende Strahl  $4m^2$  mal oder 4 mal so



stark als der einfallende wäre <sup>1)</sup>, je nachdem er senkrecht oder parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist; beim natürlichen Licht wäre die Vervielfältigung  $2(m^2+1)$ , d. i. für Glas etwa 6,5 Mal, Hr. Cauchy beruft sich bei diesem auffallenden Resultat auf Beobachtungen, die er mit Hrn. Professor Hefslor aus Grätz angestellt hat, die aber nur gezeigt haben, »dafs der ausfahrende Strahl allmählig erlischt, wenn man den einfallenden Strahl nach und nach einen immer kleineren Winkel mit der Eintrittsfläche machen läfst.« Ich selbst habe mich vergeblich bemüht, irgend eine Verstärkung des ausfahrenden Lichtes im Moment der totalen Reflexion wahrzunehmen.

Die Nichtübereinstimmung von Hrn. Cauchy's Formeln (a) mit Fresnel's Formeln, deren empirischen Beweis ich so eben gegeben habe, ist allein hinreichend, sie als mit der Erfahrung in Widerspruch stehend zu bezeichnen. Hr. Cauchy hat als Verhältnifs der Intensität des gebrochenen Strahles und des einfallenden Lichtes das Verhältnifs der Quadrate ihrer Amplituden genommen, statt des Verhältnisses ihrer lebendigen Kräfte. Wenn also  $D_p^2$  und  $D_s^2$  in Hrn. Cauchy's Formeln die Intensität des gebrochenen Lichtes ausdrücken sollen, so müssen ihre Werthe noch mit einem Factor multiplicirt werden, der das Verhältnifs der Massen ausdrückt, welche von derselben Undulation im einfallenden und gebrochenen Lichte in Bewegung gesetzt wird. Die Einführung dieses Factors giebt die Berichtigung der Formeln (a). Ich finde denselben, indem ich Fresnel's Formeln durch Hrn. Cauchy's dividire:

$$\frac{\cos \varphi'}{\sin \varphi'} \cdot \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi}$$

Hieraus geht hervor, dafs den neuen Principien, aus welchen Hr. Cauchy seine Formeln hergeleitet hat, wesentlich die Voraussetzung zum Grunde liegt, dafs der Licht-Aether in den verschiedenen Medien dieselbe Ela-

1) In den Annalen S. 55 ist statt  $h$  immer zu lesen: 4.

sticität besitze, und die Brechung des Lichtes allein von der verschiedenen Dichtigkeit desselben hervorgebracht werde. Es ist dies die Fresnel'sche Hypothese. Die Unzulänglichkeit dieser Hypothese, oder vielmehr ihre Unzulässigkeit bei krystallinischen Substanzen war es, die mich veranlaßt hat, dieselbe aufzugeben, und die Lichtbrechung als allein von der Verschiedenheit der Elasticität hervorgebracht anzusehen, wie Sie dies näher aus meiner, in den Schriften der Berliner Academie jetzt gedruckten Abhandlung: » *Ueber den Einfluss von Krystallflächen auf das reflectirte Licht und die Intensität des ordentlichen und außerordentlichen Strahles,* » ersehen werden.

Ich kehre zu dem Hauptgegenstand dieses Schreibens zurück, nämlich die Methode auseinanderzusetzen, deren ich mich bediene, um die Vertheilung des Lichtes, wenn es auf die Oberfläche eines durchsichtigen krystallinischen Mediums fällt, zwischen dem reflectirten Strahle, dem ordentlichen und dem außerordentlichen Strahl durch Beobachtung zu finden.

Es sey das einfallende Licht von der Intensität  $P^2$  senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt. Das reflectirte Licht ist gleichfalls polarisirt, aber es ist kein Grund anzunehmen, daß es auch senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt sey, im Gegentheil widerspricht dem die Erfahrung; ich zerlege dasselbe also in solches, welches senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt ist, und in solches, welches parallel mit ihr polarisirt ist, bezeichne die Intensität des ersten mit  $p^2 P^2$ , des zweiten mit  $p'^2 P^2$ . Die Intensität des ordentlichen Strahles nenne ich  $\omega'^2 P^2$ , des außerordentlichen  $\omega''^2 P^2$ . — Wenn das einfallende Licht parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist, nenne ich seine Intensität  $S^2$ . Die Intensität der Componente im reflectirten Licht, welche parallel mit der Einfallsebene polarisirt ist, sey  $s^2 S^2$ , diejenige, welche senkrecht darauf polarisirt ist, sey  $s'^2 S^2$ , und die Intensitäten des or-

dentlichen und außerordentlichen Strahles seyen  $\sigma'^2 S^2$  und  $\sigma''^2 S^2$ . Wir sind jetzt im Stande die reflectirten Intensitäten und die gebrochenen auszudrücken, wenn der einfallende Strahl in irgend einem Azimüth polarisirt ist. Es seyen  $P^2$  und  $S^2$  die Intensitäten der componirenden Strahlen des einfallenden Lichts,  $R_p^2$ ,  $R_s^2$  seyen dasselbe für den reflectirten Strahl, und  $D'^2$  und  $D''^2$  seyen die Intensitäten des ordentlichen und außerordentlichen Strahles. Der Strahl  $R_p^2$  ist zusammengesetzt aus  $p^2 P^2$  und  $s'^2 S^2$ ; diess sind zwei Strahlen von demselben Ursprung nach derselben Richtung polarisirt, sie bilden einen zusammengesetzten Strahl von der Intensität  $(pP+s'S)^2$ . Eben so ist der Strahl  $R_s^2$  zusammengesetzt aus den Strahlen  $p'^2 P^2$  und  $s^2 S^2$ , seine Intensität ist also  $(p'P+sS)^2$ . Aehnliches gilt für  $D'$  und  $D''$ . Man hat also:

$$R_p = p P + s' S$$

$$R_s = p' P + s S$$

$$D' = \omega' P + \sigma' S$$

$$D'' = \omega'' P + \sigma'' S$$

Zufolge der vorausgesetzten vollkommenen Durchsichtigkeit des Mediums hat man:

$$P^2 + S^2 = R_p^2 + R_s^2 + D'^2 + D''^2$$

Diese Gleichung muß stattfinden; welches auch die von einander unabhängigen Werthe von  $P$  und  $S$  seyn mögen. Setzt man für  $R_p$ ,  $R_s$ ,  $D'$ ,  $D''$  ihre Werthe, so löst sich die Gleichung in folgende drei Gleichungen auf:

$$1 = p^2 + p'^2 + \omega'^2 + \omega''^2$$

$$1 = s'^2 + s^2 + \sigma'^2 + \sigma''^2$$

$$0 = ps' + p's + \omega'\sigma' + \omega''\sigma''$$

Von den beiden Strahlen, welche den ordentlichen Strahl zusammensetzen, kann man den einen in Beziehung auf den andern um eine halbe Undulationslänge zurücksetzen durch die schickliche Wahl der Vorzeichen  $P$  und  $S$ , d. h. durch die schickliche Wahl des Polarisations-Azimuths des einfallenden Strahls; alsdann werden sich die beiden Strahlen einander schwächen und bei

einem bestimmten Werth von  $-\frac{P}{S}$  sich vollkommen zerstören; dieser Werth von  $-\frac{P}{S}$  ist gleich dem Werthe von  $\frac{\sigma'}{\omega}$ . Man findet also das Verhältniß  $\frac{\sigma'}{\omega}$ , und eben so das Verhältniß  $\frac{\sigma''}{\omega''}$ , wenn man das Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahles beobachtet, bei welchem der ordentliche und der außerordentliche Strahl verschwindet. Beobachtet man das ursprüngliche Polarisations-Azimuth, bei welchem alles reflectirte Licht nach der Einfallsebene polarisirt ist, wo also  $R_p = pP + s'S = 0$  ist, so findet man hieraus  $\frac{s'}{p}$ ; beobachtet man das Polarisations-Azimuth des reflectirten Strahles, wenn der einfallende parallel mit der Einfallsebene polarisirt war, wo also  $R_p = s'S$  und  $R_s = sS$ , so hat man in der Tangente dieses Azimuths den Werth von  $\frac{s'}{s}$  etc. etc. Allgemein hat man, wenn  $a$  das Polarisations-Azimuth des einfallenden Strahles ist, d. i.  $\operatorname{tg} a = \frac{P}{S}$ , und  $\alpha$  dasjenige des reflectirten Strahls:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p \operatorname{tg} a + s'}{p' \operatorname{tg} a + s}.$$

Giebt man dem  $a$  nach und nach verschiedene Werthe, und beobachtet die dazu gehörigen  $\alpha$ , so erhält man dann eben so viel Gleichungen, woraus man das Verhältniß der Gröfsen  $p, p', s, s'$  mit großer Genauigkeit bestimmen kann. — Von den acht unbekanntnen Gröfsen  $p, p', s, s'$  bleiben also nur drei noch unbestimmt, und diese erhält man aus den drei Gleichungen, welche die Voraussetzung der Durchsichtigkeit gegeben hat.

Ich werde dieß durch ein Beispiel erläutern, welches sich auf Beobachtungen bezieht, welche ich an der

natürlichen Bruchfläche des Kalkspaths angestellt habe. Das Licht fiel unter  $45^\circ$  ein und die Einfallsebene stand senkrecht auf dem Hauptschnitt. Doch es wird nöthig seyn mich zuvörderst zu erklären, was ich unter positiven und negativen Azimüth der Polarisationssebene verstehe. Ich denke mich mit der einfallenden Wellenebene vorwärts bewegend, die Füße dem Krystall zugekehrt, und nenne, wenn die Polarisationssebene mir jetzt *linker* Hand liegt, ihr Azimüth *positiv*, negativ, wenn die Polarisationssebene rechter Hand liegt. Dieselbe Bestimmung gilt für die reflectirte Wellenebene, wo ich mich wiederum in ihr liegend und vorwärts bewegend denke, die Füße der reflectirenden Ebene zugekehrt. — Das Azimüth der Einfallsebene, vom Hauptschnitt ab gerechnet, nenne ich plus, wenn, indem ich mich stehend auf der Krystallfläche denke, das Gesicht nach dem Durchschnittspunkt derselben mit der Axe gerichtet, die Einfallsebene rechter Hand liegt. Dieß Uebereinkommen vorausgesetzt, sind meine Beobachtungen folgende, wenn  $a$  das Polarisations-Azimüth des einfallenden Strahls bezeichnet und  $\alpha$  dasjenige des reflectirten.

Incidenz:  $45^\circ$ , Azimüth der Einfallsebene:  $+90$

- 1) d. außerordentliche Strahl verschwand bei  $a = -65^\circ 25'$
- 2) der ordentliche Strahl verschwand bei  $a = +22^\circ 28'$
- 3) wenn  $a = 0$ , war  $\alpha = -2^\circ 24'$
- 4) wenn  $a = 90$ , war  $\alpha = +84^\circ 3'$
- 5) wenn  $a = 0$ , war  $\alpha = -6^\circ 19'$
- 6) wenn  $a = 90$ , war  $\alpha = 87^\circ 23'$
- 7) wenn  $\alpha = +83^\circ 55'$ , war  $a = +89^\circ 57,5'$
- 8) wenn  $\alpha = +20^\circ 29'$ , war  $a = -46^\circ 30'$
- 9) wenn  $\alpha = -32^\circ 39'$ , war  $a = +53^\circ 33'$
- 10) wenn  $\alpha = -45^\circ$ , war  $a = +64^\circ 19'$
- 11) wenn  $\alpha = +45^\circ$ , war  $a = -70^\circ 23'$ .

Hieraus erhält man folgende Gleichungen:

$$1) -\omega'' \operatorname{tg} 65^\circ 25' + \sigma'' = 0$$

$$2) \omega' \operatorname{tg} 22^\circ 28' + \sigma' = 0$$



einfallende Licht natürliches und seine Intensität  $= 1$ , dann ist die Intensität des reflectirten:  $\frac{s^2+p^2+s'^2+p'^2}{2} = 0,0633$ ,

des ordentlichen: 0,4825, des außerordentlichen: 0,4541. Ich habe nach der in der erwähnten Abhandlung von mir aufgestellten Theorie diese drei Intensitäten berechnet, und finde sie für das reflectirte Licht: 0,0632, für den ordentlichen Strahl: 0,4825, und für den außerordentlichen Strahl: 0,4542, so daß bis zur vierten Decimalstelle die Uebereinstimmung fast vollständig ist. Auch würde eine genauere Discussion der möglichen Fehler des Endresultats zeigen, daß man bei dieser Art der Intensitätsbestimmung die reflectirten und gebrochenen Lichtmengen bis auf  $\frac{1}{10000}$  der einfallenden genau erhält.

In dem dritten, an Ampère gerichteten Brief (dies. Annal. Bd. XXXIX S. 39) hat Hr. Cauchy aus seinen neuen Principien die Fresnel'schen Formeln für die totale Reflexion reproducirt. Die Principien meiner Theorie auf diesen Fall angewandt, geben dieselben Ausdrücke. Ich bin auf diese Anwendung erst geführt durch die in Hrn. Cauchy's Brief gemachte Bemerkung über die Einführung von Exponentialgrößen statt der imaginären Sinusse und Cosinusse, sie befindet sich also nicht in meiner Abhandlung, daher erlaube ich mir, dieselbe Ihnen hier mitzutheilen. Die Differential-Gleichungen, von welchen die Bewegungen des Aethers in einem unkrystallinen durchsichtigen Medium abhängt, wenn die Wellenebene parallel mit der Coordinatenaxe  $z$  ist, und  $u$ ,  $v$ ,  $w$  die Verrückungen der Theilchen parallel den Axen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  bezeichnen, sind:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{a} \frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{3d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{2d^2 v}{dx dy} \\
 1) \quad & \frac{1}{a} \frac{d^2 v}{dt^2} = \frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{3d^2 v}{dy^2} + \frac{2d^2 u}{dx dy} \\
 & \frac{1}{a} \frac{d^2 w}{dt^2} = \frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{d^2 w}{dy^2}.
 \end{aligned}$$

Aus den beiden ersten Gleichungen kann man die dritte, senkrecht auf ihrer Ebene schwingende Wellenebene fortschaffen, indem man die Bedingung:

$$2) \quad \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} = 0$$

einführt, wodurch sie sich verwandeln in:

$$3) \quad \frac{1}{a} \frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2}$$

$$\frac{1}{a} \frac{d^2 v}{dt^2} = \frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{d^2 v}{dy^2}.$$

Ein particuläres Integral der Gleichungen 3) welches der Bedingung 2 genügt, ist, wenn die Wellenebene mit der Axe  $y$  den Winkel  $\varphi$  bildet:

$$4) \quad u = -A \sin \varphi \sin \left( \frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi$$

$$v = A \cos \varphi \sin \left( \frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi,$$

wo  $aT^2 = \lambda^2$  und  $\lambda$  die Undulationslänge,  $T$  die Undulationsdauer bezeichnet. Aus der dritten Gleichung in 1) erhält man:

$$5) \quad w = C \sin \left( \frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi.$$

Diese particulären Integrale sind hinreichend, um die Gesetze der Reflexion und Refraction herzuleiten. Denken wir uns nämlich das Medium an ein zweites in der Ebene der  $y$  und  $z$  angränzend, so entsteht an dieser Gränze eine reflectirte Welle und eine gebrochene. Die reflectirte Welle muß denselben Differential-Gleichungen genügen wie die einfallende, sie ist gleichfalls parallel mit der Axe  $z$ , bildet aber mit  $y$  den Winkel  $180 - \varphi$ , daher, wenn ihre Verrückungen mit  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$  bezeichnet werden:

$$6) \quad u' = A' \sin \varphi \sin \left( \frac{-x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi$$

$$v' = A' \cos \varphi \sin \left( \frac{-x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi$$

$$w' = C' \sin \left( \frac{-x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi,$$



wo  $A'$ ,  $C'$  neue Constanten bedeuten. Die gebrochene Welle muß den Differential-Gleichungen des zweiten Mediums genügen, die sich von denen in 1, nur unterscheiden durch einen anderen Werth von  $a$ , den ich mit  $a'$  bezeichnen will; sie ist parallel mit  $x$  und bildet mit  $y$  den Winkel  $\varphi'$ . Bezeichnet man mit  $u''$ ,  $v''$ ,  $w''$  ihre Verrückungen, und nennt  $\lambda'^2 = a' T^2$  ihre Undulationslänge, so ist:

$$\begin{aligned}
 u'' &= -A' \sin \varphi' \sin \left( \frac{x \cos \varphi' + y \sin \varphi'}{\lambda'} - \frac{t}{T} \right) 2\pi \\
 7) \quad v'' &= A'' \cos \varphi' \sin \left( \frac{x \cos \varphi' + y \sin \varphi'}{\lambda'} - \frac{t}{T} \right) 2\pi \\
 w'' &= C'' \sin \left( \frac{x \cos \varphi' + y \sin \varphi'}{\lambda'} - \frac{t}{T} \right) 2\pi.
 \end{aligned}$$

Es handelt sich darum  $A'$ ,  $C'$  und  $A''$ ,  $C''$ , d. i. die Amplituden der reflectirten und gebrochenen Welle durch die Amplituden der einfallenden  $A$  und  $C$  zu bestimmen. Meine Principien sind nun, 1) daß die Bewegungen, welche die Theilchen an der Gränze beider Medien, d. i. für  $x=0$ , erfahren, von den beiden Wellen des ersten Mediums gleich sind in Richtung und in GröÙe den Bewegungen, welche sie von der Welle des zweiten Mediums erhalten. 2) DaÙ die lebendige Kraft in der einfallenden Welle gleich der Summe der lebendigen Kräfte in der reflectirten und gebrochenen Welle ist. 3) DaÙ der Aether in beiden Medien dieselbe Dichtigkeit besitzt. Nun kann man die quadratische Gleichung zwischen den GröÙen  $A$ ,  $A'$ ,  $A''$ ,  $C$ ,  $C'$ ,  $C''$ , welche das Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte giebt, immer ersetzen durch eine lineare, wie die Rechnung zeigt, und diese ist bei unkrystallinischen Medien diejenige, welche ausdrückt, daß der Druck auf die brechende Ebene, welcher durch die Verschiebung der Theile im ersten Medium entsteht, dieselbe Componente senkrecht auf der Einfallsebene hat, als der Druck, welcher durch die Verschiebung im zweiten Medium entsteht, d. h. die Gleichung

$$\begin{aligned}
 u &= -A \sin \varphi \sin \left( \frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi \\
 13) \quad v &= A \cos \varphi \sin \left( \frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi \\
 w &= C \sin \left( \frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) 2\pi.
 \end{aligned}$$

Die Gleichheit der Componenten der Bewegung in diesen drei Wellensystemen 11, 12, 13, für  $x=0$  giebt:

$$\begin{aligned}
 a) \quad & \left\{ \begin{array}{l} A \sin \varphi - A' \sin \varphi = -A'' \sin \varphi' \\ B' \sin \varphi = +B'' \sin \varphi' \\ A \cos \varphi \quad A \cos \varphi = B'' \sqrt{-1} \cos \varphi' \\ B \cos \varphi = -A'' \sqrt{-1} \cos \varphi'. \end{array} \right. \\
 b) \quad & \left\{ \begin{array}{l} C + C' = C'' \\ D' = D'' \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

und die Gleichung 8 auf 11, 12 und 13 angewandt, giebt:

$$c) \quad \left\{ \begin{array}{l} (C - C') \sin \varphi \cos \varphi = -D'' \sqrt{-1} \sin \varphi' \cos \varphi' \\ D' \sin \varphi \cos \varphi = -C'' \sqrt{-1} \sin \varphi' \cos \varphi' \end{array} \right.$$

Aus den Gleichungen *a* ersieht man folglich, dafs:

$$A^2 = A'^2 + B'^2,$$

und aus *b* und *c*, dafs:

$$C'^2 = C''^2 + D'^2,$$

d. i. dafs alles Licht reflectirt wird. Man erhält aus *a* ferner:

$$\begin{aligned}
 A' &= \frac{\sin^2 \varphi (\sin^2 \varphi' - 1) - \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi'}{\sin^2 \varphi (\sin^2 \varphi' - 1) + \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi'} A \\
 B' &= \frac{2 \sin \varphi \cos \varphi \sin \varphi' \sqrt{\sin^2 \varphi' - 1}}{\sin^2 \varphi (\sin^2 \varphi' - 1) + \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi'} A
 \end{aligned}$$

und aus *b* und *c*:

$$\begin{aligned}
 C' &= \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi' (\sin^2 \varphi' - 1)}{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi' (\sin^2 \varphi' - 1)} C \\
 D' &= -\frac{2 \sin \varphi \cos \varphi \sin \varphi' \sqrt{\sin^2 \varphi' - 1}}{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi' (\sin^2 \varphi' - 1)} C,
 \end{aligned}$$

welches genau die Formeln von Fresnel sind, aus welchen er den Unterschied der Verzögerung der beiden auf einander rechtwinklich polarisirten componirenden Strahlen bei der totalen Reflexion, und somit die Gesetze der

hie-

hiebei eintretenden elliptischen Polarisation abgeleitet hat (s. diese Annal. Bd. XXII S. 107 und 111).

Erlauben Sie, daß ich hieran die Berichtigung eines Irrthums knüpfe, in welchen ich in meiner Abhandlung über die elliptische Polarisation bei der Reflexion der Metallflächen, dies. Annal. Bd. XXVI, gefallen bin. Den Ausdruck für die Verzögerung  $\delta$  bei der totalen Reflexion gab ich, S. 98, in der Form:

$$\cotg \frac{\delta}{\lambda} \pi = \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \varphi' \sqrt{-1} = \frac{m \sin^2 \varphi}{\cos \varphi \sqrt{m^2 \sin^2 \varphi - 1}}$$

und fügte hinzu, daß derselbe Ausdruck auch die Verzögerung darstellt, welche durch Reflexion an Metallflächen der senkrecht auf der Einfallsebene polarisirte Strahl gegen den mit ihr parallel polarisirten erfährt, wenn das Glied rechter Hand durch  $\sqrt{-1}$  dividirt wird. Diefs ist ein Irrthum, der Ausdruck muß nicht  $\cotang \frac{\delta}{\lambda} \pi$ , sondern

$\operatorname{tg} \frac{\delta}{\lambda} \pi = \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \varphi'$  heißen, so daß  $\delta = 0$  wird, wenn

$\varphi = 0$  und  $\delta = \frac{1}{2} \lambda$ , wenn  $\varphi = 90^\circ$  (1). Der Irrthum entstand, indem ich die Lage der Polarisationsebene des reflectirten Strahls, rechts oder links, durch das Vorzeichen der reflectirten Amplituden falsch ausdrückte. — Es seyen  $S$  und  $P$  die einfallenden und  $s$ ,  $p$  die reflectirten Amplituden der beiden parallel senkrecht auf der Einfallsebene polarisirten Componenten, die Vorzeichen von  $s$  und  $p$  seyen so gewählt, daß  $\frac{p}{s}$  in dem Falle der

senkrechten Incidenz dasselbe Vorzeichen hat, als  $\frac{P}{S}$ .

Diefs vorausgesetzt, liegt die Polarisationsebene des reflectirten Strahls nach einer einmaligen Reflexion immer

1) Hr. Cauchy sagt in dem dritten, an Hrn. Libri gerichteten Brief (dies. Annal. Bd. XXXIX S. 60), daß seine theoretischen Untersuchungen ihn zu dem Resultat geführt haben, daß  $\delta = \frac{1}{2} \lambda$  für  $\varphi = 0$  und  $\delta = \lambda$  für  $\varphi = 90$ . Dieses Resultat ist unrichtig.

auf der linken Seite, wenn die des einfallenden auf der rechten Seite liegt (so wie rechts und links hier, an sich unbestimmt, unterschieden zu werden pflegt), so lange das Vorzeichen vom Quotienten  $\frac{P}{S}$  sich nicht ändert. Nach einer zweiten Reflexion, aber bei paralleler Reflexionsebene, liegt die Polarisationssebene des reflectirten Strahles wieder auf der rechten Seite; überhaupt bei jeder geraden Anzahl Reflexionen liegt die Polarisationssebene auf derselben Seite als die des directen Strahles, bei jeder ungeraden Anzahl liegt sie auf der entgegengesetzten Seite, immer vorausgesetzt, daß  $\frac{P}{S}$  sein Vorzeichen nicht verändert habe. Ungeachtet also, daß die Polarisationssebene abwechselnd rechts und links liegt, muß man ihr Azimuth, da  $\frac{P}{S}$  in diesem Falle sein Vorzeichen nicht ändert, immer mit plus bezeichnen. Diefs habe ich bei der Discussion der Brewster'schen Beobachtungen in der erwähnten Abhandlung übersehen; die daraus entstehende Berichtigung kommt hauptsächlich dahin hinaus, daß in der Regel, S. 96 Bd. XXVI, der Buchstabe  $I$  mit  $I'$  vertauscht werden muß, woraus sich alsdann sogleich ergibt, daß S. 95 in der Formel  $A) \operatorname{tg} i \operatorname{tg} r$  nicht  $\operatorname{cotg} \frac{\delta}{\lambda} \pi$ , sondern  $\operatorname{tg} \frac{\delta}{\lambda} \pi$  ist. Auf den ferneren Gebrauch, den ich von der Formel  $A)$  gemacht habe, hat diese Berichtigung keinen wesentlichen Einfluß, namentlich bedarf es bei den, S. 110, 111 und 113 berechneten Tafeln nur einer Vertauschung des  $+b$  mit  $-b$ .

Königsberg, 9. April 1837.

## II. Untersuchungen über die voltasche Elektrizität; von Hrn. August de la Rive.

(Schluss von S. 382.)

### Studium der Spannungswirkungen.

Wie bekannt hat die Flächengröße der Platten keinen Einfluss auf die Spannung an den Polen der Säule, wohl aber die Anzahl der Plattenpaare. Ueberdies bemerkte schon Hr. Biot <sup>1)</sup> zu einer Zeit, wo die chemische Rolle, welche die Flüssigkeit in der Säule spielt, noch nicht ermittelt war, dass es keineswegs die bestleitenden Flüssigkeiten sind, welche immer die stärkste Spannung hervorrufen.

Ich lud folgeweise mit sehr reinem Flusswasser (Rhonewasser), mit reiner Lösung von schwefelsaurem Natron und mit sehr verdünnter Salpetersäure eine Säule von zehn Paaren Zink- und Kupferplatten, die jede vier Quadratzoll Oberfläche hatten. Eine sehr große Anzahl Versuche damit hat mir gezeigt:

1) Dass man, um eine sehr starke Spannung zu erlangen, den Pol, dessen Spannung man prüfen will, sehr lang mit dem Condensator in Contact lassen muss, wenn die Säule mit bloßem Wasser geladen ist, eine etwas kürzere, aber doch noch merkliche Zeit, wenn statt dessen schwefelsaures Natron gebraucht wird, und endlich eine fast un wahrnehmbare Zeit, wenn die Ladung aus Salpetersäure besteht.

2) Muss man auch zwischen zwei einander folgenden Entladungen eine Zeit verstreichen lassen, die mit der Natur der Flüssigkeit verschieden ist, genau auf die-

1) *Traité de phys. T. II*

selbe Weise, wie die, während welcher die Berührung des Condensators mit dem Pol dauern muß.

3) Läßt man der Spannung an den Polen die nöthige Zeit ihr Maximum zu erreichen, so ist dieß immer sehr nahe gleich groß, mit welcher jener drei Flüssigkeiten man auch die Säule geladen haben mag.

4) Dagegen tritt, je nach der Flüssigkeit, mit welcher die Säule geladen ist, ein sehr großer Unterschied in der elektrischen Spannung ein, sobald derjenige Pol, welchen der Condensator nicht berührt, isolirt ist, statt mit dem Boden in Gemeinschaft zu stehen. Mit welcher Flüssigkeit man auch die Säule geladen haben mag, so zeigt diese doch immer eine geringere Spannung an einem ihrer Pole, sobald der andere isolirt ist, statt mit dem Boden in Gemeinschaft zu stehen. Allein der Unterschied ist beim schwefelsauren Natron größer als beim Wasser, und noch bedeutender bei der verdünnten Salpetersäure; bei letzterer ist die Spannung an den beiden Polen der isolirten Säule sogar oft Null, selbst wenn man vor der Prüfung eine sehr lange Zeit hat verstreichen lassen.

Hier einige Belege:

Säule mit Flußwasser geladen.

Dauer der Berührung des Pols mit d. Con- densator	15" , 30" , 60" , 1 oder 2'
Divergenz des Gold- blatt-Elektroskop	2°      6°      bis zum An- schlagen an das Glas      0°

Bei diesen Versuchen waren beide Pole isolirt; sind sie es nicht, so reicht eine Pause von 30" zwischen den Entladungen hin, die Goldblättchen bis zum Anschlagen an die Glashülle des Elektroskops zu treiben.

Bei einem Versuch, wo man eine Pause von 15 Minuten liefs, zeigte die Divergenz der Goldblättchen eine weit bedeutendere Spannung als vorhin an.

Eine sehr große Zahl von Versuchen mit der mit

Glaubersalzlösung geladenen Säule gab analoge Resultate; nur war, bei Verbindung einer der Pole mit dem Boden, zur Erlangung des Maximums der Spannung eine weit kürzere Zeit erforderlich als mit Wasser. Eine bedeutende Pause zwischen zwei Entladungen erhöht hier eben so gut wie im früheren Fall die Spannung bedeutend.

Geladen mit Salpetersäure zeigte die isolirte Säule an einem ihrer Pole niemals mehr als  $2^{\circ}$  Divergenz des Golblatt-Elektroskops, wie lange auch die Berührung dauern mochte. Sobald aber einer ihrer Pole mit dem Boden in Gemeinschaft stand, erreichte die Spannung ihr Maximum, ohne dafs dabei die Dauer der Berührung von Einflufs schien.

Um die Säule vollständig zu isoliren, hatte ich sie auf einen Harzkuchen gestellt, auch jedes der Gläser, welche die Flüssigkeit enthielten, mit Harz umgeben. Diese Vorsichtsmaafsregeln sind wichtiger als man insgemein glaubt; denn es ist sehr schwierig, die Pole von der mehr oder weniger unvollkommenen Gemeinschaft, sey es mit einander oder mit dem Boden, abzuhalten.

Die obigen Resultate führten mich zu der Annahme, dafs die beiden, an den Polen einer isolirten Säule, vermöge der chemischen Action, bis zu einem gewissen Grad von Intensität angehäuften Elektricitäten, sich durch Vermittlung der Säule selbst, die ihnen als Leiter dient, wieder zu verbinden und neutralisiren streben. Da indess diese Neutralisation der beiden Elektricitäten nicht so rasch geschieht, wie, in Folge der chemischen Action, die Trennung derselben, so bekommt jeder der Pole einen Ueberschufs von freier Elektricität. Bei einer und derselben Säule mufs die Gröfse dieses Ueberschusses oder der Spannung an den Polen abhängen von der mehr oder weniger grofsen Schwierigkeit der Wiedervereinigung beider Elektricitäten, folglich von der Anzahl der Plattenpaare; denn je öfter starre und flüssige Körper

mit einander abwechseln, desto unvollkommener ist die Leitung. Jeder Umstand, der die Leitungsfähigkeit der Säule vermindert, ohne die Intensität der einzelnen, von jedem Plattenpaar erregten Elektrizität zu schwächen, muß also die elektrische Spannung an den Polen erhöhen. Dies erklärt, warum eine mit reinem Wasser geladene Säule eine eben so starke elektrische Spannung besitzt, wie eine mit Salzlösung oder Säure geladene. Im letzteren Fall ist die an jeder Platte in einer gegebenen Zeit durch die chemische Action erregte Elektrizität wirklich bedeutender; allein da es den beiden an den Polen angehäuften elektrischen Principien viel leichter wird sich zu vereinigen, so erfolgt eine Compensation, vermöge welcher zwar die Pole sich schneller laden, aber keine sehr große Spannung erlangen können <sup>1)</sup>. Auf gleiche Weise kann man erklären, weshalb, wie wir gesehen, die Isolation eines der Pole die elektrische Spannung des andern weit bedeutender vermindert, wenn die Flüssigkeit, mit der die Säule geladen, ein guter Leiter ist, als im umgekehrten Fall. Wenn nämlich im ersten Fall eine der elektrischen Flüssigkeiten sich nicht in mehr oder weniger beträchtlichem Antheil in den Boden verbreiten kann, vereinigt sie sich sehr leicht wiederum mit der andern; da nun diese Leichtigkeit in demselben Grade nicht vorhanden ist, wenn die Flüssigkeit schlecht leitet, so ist der Einfluss der Verknüpfung mit dem Boden verhältnißmäßig weniger merklich.

#### Dynamische Wirkungen der Säule.

Die eben entwickelte Theorie erklärt auf eine ganz genügende Weise die dynamischen Wirkungen einer vol-

- 1) Bei sehr trockenem Wetter habe ich sogar gesehen, daß eine Säule von 120 Elementen *Zink* und *Kupfer*, mit reinem Wasser geladen, lebhaft Funken an beiden Polen gab; wie eine Elektrisirmaschine, während dieselbe Säule mit gesäuertem Wasser geladen, an einem Elektroskop mit Condensator kaum Anzeigen von Elektrizität lieferte.



taschen Säule. Die Stärke dieser Wirkungen hängt im Allgemeinen von zwei Ursachen ab: 1) von der besonderen Art von chemischer Action, welche die Elektrizität erzeugt, und 2) von der Menge von Elektrizität, welche in gegebener Zeit durch den Leiter geht, in welchem diese Wirkungen hervorgebracht werden.

Wir werden uns hier nicht mit dem Einfluß beschäftigen, welchen die besondere Natur der chemischen Action auf die Intensität einer jeden Art von Wirkungen ausüben kann; über diesen Gegenstand habe ich schon einige Data gesammelt, welche den Inhalt einer besonderen Abhandlung ausmachen werden. Für jetzt begnügen wir uns, die Umstände zu untersuchen, welche, bei einer bestimmten chemischen Action, die in einer gegebenen Zeit durch den Leiter strömende Elektrizitätsmenge möglichst groß machen. Wir setzen voraus, daß die Elektrizität durch diejenige chemische Action erregt werde, welche eine sehr verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Zink ausübt; unsere Schlüsse werden sich übrigens auch auf jede andere Art von chemischer Action anwenden lassen.

Was für ein dynamischer Effect auch hervorgebracht werden soll, so ist zuvörderst klar, daß, wenn die Zahl der Plattenpaare constant ist, die Menge der in gegebener Zeit entwickelten, und folglich auch die in gegebener Zeit durch den die Pole verbindenden Leiter strömende Elektrizität desto beträchtlicher seyn muß, je größer die angegriffene Fläche ist. Diefes ist eine längst durch Erfahrung bestätigte Thatsache und auch eine strenge Folgerung aus der chemischen Theorie. Es ist jedoch in dieser Beziehung zweierlei zu bemerken: 1) daß die Erhöhung der Intensität, welche für die dynamischen Effecte aus einer Vergrößerung der angegriffenen Flächen entspringt, nicht gleich ist für alle diese Effecte; 2) daß, so wie man die angegriffene Fläche vergrößert, man auch, um einen Nutzen daraus zu ziehen, in demselben Ver-

hältnisse die nothwendig immer grössere Oberfläche des nicht angegriffenen Metalls vergrößern muß. Wir werden weiterhin sehen, daß diese beiden Sätze, zu welchen man durch Erfahrung geführt wird, ebenfalls Folgerungen aus der Theorie sind.

Untersuchen wir nun den wichtigsten Fall, denjenigen nämlich, wo eine angegriffene Fläche von bestimmter Größe gegeben ist, und gefragt wird, wie viel Platten man daraus bilden müsse, um das Maximum des dynamischen Effects damit hervorzubringen. Im ersten Augenblick scheint die Antwort nicht zweifelhaft zu seyn; man muß daraus die kleinste Anzahl von Platten bilden, und selbst eine einzige, denn, nach unserer Theorie, ist die Elektrizitätsmenge, welche in den Leiter herumläuft, immer derjenigen gleich, welche auf der Oberfläche eines einzigen Paares entwickelt wird, und da die an den andern Platten erregten Elektricitäten sich im Innern der Säule gegenseitig neutralisiren, so tragen sie nichts zu dem äußern Effect bei. Wozu nutzt es also mehre Platten zu haben? Wäre es nicht besser die möglich kleinste Anzahl zu nehmen, und durch Vergrößerung ihrer Oberfläche die Menge der an jeder erregten Elektrizitätsmenge zu vergrößern?

Die Erfahrung lehrt uns, daß diese theoretische Folgerung sich nur bewährt, wenn der Leiter, welcher die beiden Pole einer Säule verbindet, ein vollkommener ist; so bewährt sie sich für die dynamischen Effecte, welche man entwickeln kann, wenn man die Pole durch einen dicken Metalldraht, z. B. einen dicken Kupferdraht, verbindet. Von der Art sind die Wirkung des Stromes auf die Magnetnadel und die Wirkung der Ströme auf einander. In einem geringeren Grade bewährt sie sich schon, wenn der Verbindungsdraht ein weniger guter Leiter ist, sey es vermöge seiner Natur oder vermöge seiner Dimensionen, in welchem Fall der Draht sich erhitzt und glühend wird. Endlich bewährt sie sich nicht

mehr, sobald der Leiter ein sehr unvollkommener ist. Handelt es sich z. B. darum, eine Flüssigkeit durch die Wirkung des Stroms zu zersetzen oder zu erhitzen, so bedarf man einer Säule aus mehren Plattenpaaren. Eine solche Säule ist auch nothwendig, wenn man zwischen zwei Kohlenspitzen Wärme oder Licht entwickeln oder in organischen Körpern physiologische Wirkungen hervorbringen will.

Die Ursache dieser Unterschiede ergiebt sich leicht, wenn man bedenkt, das den beiden an den Enden der Säule angehäuften Elektricitäten zwei Wege zu ihrer Neutralisation offen stehen, der durch die Säule selbst, wie wir oben gesehen, und der durch den Leiter, welcher die Pole dieser Säule verbindet. Wie viel von beiden Elektricitäten den einen oder den andern dieser Wege einschlägt, hängt von der relativen Leichtigkeit ab, welche diese der Wiedervereinigung jener darbieten. Sobald die Säule auch nur ein wenig besserer Leiter ist, als der die Pole verbindende Körper, so geht durch diesen nichts oder sehr wenig vom Strom. Mithin muß man die Anzahl der Plattenpaare der Säule nach der Leitungsfähigkeit desjenigen Körpers, welchen der Strom durchlaufen soll, berechnen, und nicht, wie man geglaubt hat, nach der Natur der Wirkungen, welche hergebracht werden sollen <sup>1)</sup>. Immer muß die Anzahl

1) So z. B. hat man immer gesagt, das es zur Erlangung großer Wärmewirkungen vortheilhaft sey wenige Plattenpaare von großer Oberfläche zu nehmen. Dieß ist freilich richtig, wenn man Drähte zwischen den Polen zum Glühen bringen will; allein es ist nicht mehr der Fall, wenn man zwischen Kohlenspitzen, die mit den Polen verbunden sind, Wärme und Licht hervorrufen will; alsdann muß man nothwendig mehre Plattenpaare anwenden. Will man endlich eine Flüssigkeit durch den Strom erhitzen, so ist es sogar vortheilhaft, eine Säule von sehr vielen Plattenpaaren anzuwenden, wie zur Hervorbringung chemischer Wirkungen. Es ist also die Natur des Leiters, und nicht die Natur der Wirkung, welche den Einfluß der Plattenzahl bedingt.

der Plattenpaare in der Säule so groß seyn, daß diese an sich weniger gut leitet als die die Pole verbindenden Körper.

Wenn man nun auch, bei gegebener Oberfläche des Zinks, die Anzahl der Plattenpaare der Säule hinlänglich vermehren muß, damit die Säule schlechter leite als der Körper, den der Strom durchlaufen soll, so muß man andererseits diese Zahl auch nicht unnöthig darüber hinaus vergrößern, weil man dadurch die Größe der Platten verringert, folglich auch die Elektrizitätsmenge, welche jede derselben entwickelt und in einer gegebenen Zeit zwischen den Polen circulirt.

Die Thatfachen, auf welche ich mich eben stütze, sind den Physikern so bekannt, daß es unnütz wäre, bei ihnen zu verweilen. Ich begnüge mich mit der Bemerkung, daß ich sehr oft Gelegenheit gehabt, die Richtigkeit derselben mittelst des oben beschriebenen Galvanometers zu bestätigen. Ich glaube demnach, daß die Theorie hier im vollen Einklang mit der Erfahrung steht, und daß man aus ihr einige für die Praxis nicht unnütze Anwendungen herleiten kann, z. B. über die vortheilhafteste Construction der voltaschen Säule.

Untersuchung einiger Umstände, welche auf die Stärke der Säule von Einfluß sind.

Die eben aufgestellte, und weniger ausführlich schon früher von mir aufgestellte Theorie ist, wie erwähnt, von mehren Physikern, und unter anderen von Hrn. Marinini angegriffen worden. Der Haupteinwand des italienischen Physikers war gegen den von mir angenommenen Satz gerichtet, daß die beiden, an den Polen der Säule angehäuften Elektrizitäten durch Vermittlung der Säule selbst, die ihnen als Leiter dient, einander direct neutralisiren können. Nach diesem Satz, sagt er, müßte man durch Verminderung der Leitungsfähigkeit der Säule die Spannung an den Polen erhöhen können; allein diese

Erhöhung läßt sich nicht bewirken, wenn man in die Flüssigkeit, welche die Plattenpaare trennt, eine große Anzahl bloßer Kupferplatten einschaltet, wiewohl dadurch die Leitungsfähigkeit der Säule verringert werden muß. Noch mehr; diese Einschaltung erhöht die Spannung nicht nur nicht, sondern verringert sogar die chemische Kraft der Säule zur Wasserzersetzung; und doch müßte, bei Verbindung der Pole durch einen unvollkommenen Leiter, wenn es wahr wäre, daß der Antheil von Elektrizität, welcher durch diesen Leiter und durch die Säule geht, von deren relativen Leitungsfähigkeit abhinge, desto mehr durch den Leiter gehen, als die Säule schlechter Leiter. Zur Stütze dieser Bemerkungen führt Hr. Marianini mehre Versuche an.

Ich bin ganz einverstanden mit Hrn. Marianini hinsichtlich der Folgerungen, die er aus dem von mir angenommenen Satz ableitet; allein ich weiche von ihm ab in der Anwendung, welche er von demselben macht. Ich gebe mit ihm zu, daß Alles, was die Leitungsfähigkeit der Säule verringert, auch die Spannung an ihren Polen erhöhen muß, sobald man nur die an jedem einzelnen Plattenpaar entwickelte Elektrizitätsmenge in Nichts ändert: Ich habe durch Thatsachen gezeigt, daß dies eine unumgängliche Bedingung ist. Allein gehört die Art, wie Hr. Marianini die Leitungsfähigkeit der Säule verringert, zu diesem Fall? Nein! Denn das Zink und das Kupfer, zwischen welche er die Platten von Kupfer oder einem Metall einschaltet, befinden sich nicht in den nämlichen Umständen wie das Zink und das Kupfer der übrigen Paare, und daraus ist leicht begreiflich, daß die positive Elektrizität des ersten und die negative des zweiten sich in einem weit weniger großen Antheil vereinigen, weil die Leitungsfähigkeit der sie trennenden Flüssigkeit durch die Einschaltung der Zwischenplatten verringert wird. Nun aber wird, nach der von uns aufgestellten Theorie, die freie Elektrizität aller übrigen Plat-

tenpaare in demselben Verhältniß verringert als die des eben betrachteten Plattenpaares, so daß, wenn einerseits die beiden, an den Polen der Säule angehäuften Elektricitäten sich mit geringerer Leichtigkeit vereinigen können, sie auch andererseits in geringerer Menge entwickelt werden. Wenn es sich aber um die Spannung handelt, einen Fall, bei dem das Element der Zeit nicht in Betracht kommt, da der Condensator, so lange wie man will, mit dem Pol in Berührung bleibt, so können begreiflicherweise die beiden eben bezeichneten Vorgänge einander aufheben. Anders verhält es sich aber mit den durch den Strom bewirkten Zersetzungen und überhaupt mit allen dynamischen Effekten, denn es ist zur Anhäufung der beiden Elektricitäten nicht Zeit genug vorhanden, und Alles, was die von den einzelnen Plattenpaaren und folglich an den Polen in gegebener Zeit entwickelte Menge freier Elektricität verringert, muß auch die Stärke der durch den Umlauf dieser Elektricität hervorgerufenen Wirkungen vermindern.

Der Satz von der Wiedervereinigung beider Elektricitäten durch die Säule selbst, scheint mir übrigens aus einer handgreiflichen Thatsache hervorzugehen, nämlich aus der Beständigkeit der elektrischen Spannung an beiden Polen. Warum würde sonst diese Spannung eine Gränze haben? Dauert nicht die chemische Action auf die Platten ununterbrochen fort? Was wird also aus den beiden Elektricitäten, wenn sie einander nicht durch den die Pole der Säule verbindenden Leiter neutralisieren? Nothwendig muß diese Neutralisation durch die Säule hin geschehen, in mehr oder weniger großem Verhältniß, je nach der Leitungsfähigkeit dieses Apparats. Dieser Gegenstrom, welcher sich in einer Säule mit isolirten Polen einstellt, ist nothwendig demjenigen gleich, welcher aus der von Platte zu Platte stattfindenden partiellen Neutralisation der Elektricitäten entspringt. Sobald aber die Pole durch irgend einen Leiter verbunden

sind, geht ein mehr oder weniger großer Antheil dieses Gegenstromes durch den neuen Leiter, und es ist nicht einmal nothwendig, was Hr. Marianini voraussetzt, daß der Leiter so gut leite als die Säule, damit ein Antheil des Stroms durch ihn gehe; denn es ist eine wohl bekannte Eigenschaft des elektrischen Stromes, sich immer in mehr oder weniger starkem Verhältniß in alle auf seiner Bahn liegende Leiter zu verbreiten, wie verschieden in der Leitungsfähigkeit sie übrigens auch seyn mögen.

Endlich ist es dieser, dem directen Strome gleiche Gegenstrom, von welchem, bei einer isolirten Säule, die Abwesenheit der Zersetzung in der die Plattenpaare trennenden Flüssigkeit herrührt. So wie dieser Gegenstrom schwächer wird oder aufhört, tritt diese Zersetzung alsbald ein, und den Beweis davon giebt die lebhaftere Action, welche bei Verknüpfung der Pole in der Flüssigkeit einer Säule eintritt, und desto lebhafter ist, als der die Pole verbindende Körper besser leitet. Einen ferneren Beweis hat man in der Schwächung, welche die Säule erleidet; diese Schwächung entspringt aus der Anhäufung der durch die Zersetzung von einander getrennten Elemente an den Platten der Säule, und ist, nach Hrn. Marianini's eigenen Beobachtungen, desto größer, als der Körper, welcher die Pole verknüpft, besser leitet.

Beim Nachdenken über die Ursachen, welche sonach die dynamische Kraft der Säule abändern können, habe ich besonders gesucht mir den Einfluß zu erklären, welchen auf die verschiedenen Effecte des Stroms die in dessen Bahn, sey es außerhalb oder selbst innerhalb der Säule, aufgestellten Zwischenplatten ausüben. Ich habe auch zu ermitteln gesucht, welche Wirkung es habe, wenn man über die Zahl, welche nothwendig ist, damit der Strom lieber durch den die Pole vereinigenden Leiter, als durch die Säule geht, noch eine mehr oder weniger beträchtliche Anzahl von Zwischenplatten hinzufügt. Ich will die Resultate, welche ich über die beiden eben be-

zeichneten Punkte erhielt, hier mittheilen, und damit diese Abhandlung beschliessen.

Der Strom, dessen ich mich zuvörderst bediente, war erzeugt durch eine Säule aus acht Plattenpaaren, jede Platte von zwei Quadratfuß, stark geladen durch ein Gemisch von 40 Th. Wasser, 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure. Diesen Strom liefs ich durch eine gewisse Strecke concentrirter Salpetersäure gehen, welche durch Zwischenplatten von Platin in mehre Zellen getheilt war. Auch war der Schraubendraht des Wärmegalvanometers, d. h. die Feder des Metallthermometers, in den Strom gebracht. Folgende Wärmegrade wurden in dieser Feder durch den Strom entwickelt, je nachdem derselbe gezwungen war, auch eine oder mehre Zwischenplatten von Platin in der Salpetersäure zu durchwandern.

## Versuch I.

Anzahl der Zwischenplatt.	1	2	3	4	5
Centigrade d. Wärmegalv.	312°	170°	75°	12°	0°.

## Versuch II.

Anzahl der Zwischenplatt.	1	2	3	4	5
Centigrade d. Wärmegalv.	220°	100°	27°	5°	0°.

Eine große Anzahl ähnlicher Versuche zeigte mir, wie bedeutend die Wärmekraft des Stromes abnimmt, so wie man die Zahl der Zwischenplatten von Platin vermehrt. Und doch hatte ich Salpetersäure zum Leiter gewählt, die unter allen Flüssigkeiten am besten leitet, und in ihrer Leitungsfähigkeit am wenigsten durch die Einschaltung von Platinscheidewänden abgeändert wird.

Als in die Bahn des Stromes, aufser dem Wärmegalvanometer, auch noch ein chemisches Galvanometer gebracht wurde, erhielt man die folgenden Resultate:



Anzahl der Zwischenplatten.	Wärmegalvanometer.	Chemischer Galvanometer.
0	38°	5"
1	3	25
2	0	keine Wirkung.

Die Anzahl der Secunden beim chemischen Galvanometer zeigt die Zeit an, welche zur Erlangung einer nämlichen Menge Gas erfordert wird; sie ist also genau der chemischen Kraft des Stromes umgekehrt proportional. Man sieht aus obigem Versuch, daß die Einschaltung einer Platinplatte, welche die Wärmewirkung des Stroms auf  $\frac{1}{3}$  zurückführte, die chemische Wirkung desselben nur auf  $\frac{1}{3}$  reducirte.

Ich habe in den vorstehenden Versuchen nicht von dem magnetischen Galvanometer gesprochen; der Strom war im Allgemeinen zu stark, als daß die Resultate hätten recht vergleichbar seyn können; ich habe überdies Gelegenheit gehabt, davon in einer früheren Abhandlung zu sprechen. Ich will für jetzt auch nicht die Versuche beibringen, die ich mit Säulen aus einer größeren Anzahl von Platten angestellt habe. Die Einschaltung von Zwischenplatten war dabei begreiflich für jede Art von Wirkung verhältnißmäßig viel weniger bedeutend. Ich begnüge mich jetzt mit der Bemerkung, wie die geringste Veränderung in der Leitungsfähigkeit des zwischen die Pole einer Säule eingeschalteten Körpers oder Systems von Körpern die Menge der in gegebener Zeit circulirenden Elektrizität abändert, vor allem, wenn diese Säule stark geladen ist und aus einer kleinen Anzahl großer Platten besteht, also an sich ein guter Elektrizitätsleiter ist. Wenn die Wirkung bei der chemischen Kraft weniger merklich ist als bei der Wärmekraft, so rührt dies daher, daß die Wirkung der ersteren Kraft nicht so augenblicklich eintritt als die der letzteren, also die Ge-

schwindigkeit, mit welcher der Strom circulirt, beide nicht in gleichem Verhältniß erhöht.

Die Wirkung von Zwischenplatten, welche in die die Elemente zweier auf einander folgender Plattenpaare einer Säule aufnehmenden Flüssigkeit eingeschaltet werden, ist der Einschaltung solcher Platten zwischen die Pole einer Säule ganz analog. Es ist dies, wie wir gezeigt haben, eine Folgerung aus der von uns aufgestellten Theorie, und noch mehr so die Gleichheit, ich möchte sagen, die Einerleibheit, welche zwischen den partiellen Strömen der einzelnen Plattenpaare und den von Pol zu Pol gehenden Gesammtstrom der Säule stattfindet. Unter den vielen Versuchen, welche ich über diesen Punkt angestellt, will ich nur des folgenden erwähnen, weil er zeigt, welchen Einfluss die Natur der Zwischenplatte auf die Wärmkraft der Säule ausübt.

Eine Säule von sieben Plattenpaaren, Zink und Kupfer, jedes von vier Quadratzoll Oberfläche, geladen mit reinem Wasser, dem  $\frac{1}{10}$  des Volums Salpetersäure beigemischt worden, gab am Wärmegalvanometer (Bréguet) 125°. Eine *Kupferplatte*, irgendwo zwischen diese Plattenpaare eingeschaltet, führte die Wirkung auf 70° zurück. Eine *Zinkplatte* auf 100°. Eine Säule von zwanzig ähnlichen Plattenpaaren wie zuvor, aber weniger stark geladen, gab 110° an demselben Galvanometer; eine *Kupferplatte* brachte die Wirkung auf 100° herab, eine *Zinkplatte* verringerte sie dagegen nicht merklich.

Das eben Gesagte über den Einfluss der Zwischenplatten, so weit er die dynamische Wirkung der Säule betrifft, führt uns darauf, in dieser Beziehung die Plattenzahl der Säule zu betrachten. Wir haben gesehen, daß, wenn eine Zinkfläche und eine Kupferfläche nebst einer gewissen Flüssigkeit zur Bildung einer Säule gegeben sind, man, um das Maximum der Wirkung zu erlangen, der Säule gerade so viel Plattenpaare geben müsse, daß ihre Leitungsfähigkeit geringer sey, als die des Körpers  
oder

ler des Systems von Körpern, welches zwischen ihre  
 gebracht ist. Allein man kann fragen, was gesche-  
 n würde, wenn man, ohne an der Fläche der Platten-  
 are einer solchen Säule irgend etwas zu ändern, eine  
 ehr oder weniger große Anzahl von Plattenpaaren, die  
 nen der Säule in aller Beziehung ähnlich wären, hinzu-  
 gte. Befragen wir zunächst die Erfahrung; die Theo-  
 kommt hinterdrein.

Die Erfahrung lehrt uns:

1) Dafs es für alle dynamischen (magnetischen, ca-  
 rischen, chemischen) Wirkungen der Säule eine Gränze  
 der Anzahl der Plattenpaare gibt, bei welcher diese  
 Wirkungen das Maximum ihrer Intensität erreichen.

2) Dafs diese Gränze, d. h. die Zahl der Platten-  
 are, welche das Maximum des Effects bewirkt, ver-  
 bieden ist nach der Natur des Leiters, zwischen den  
 den und der Flüssigkeit zwischen den Plattenpaaren.

3) Dafs die Zahl der Platten, welche das Maximum  
 r Wirkung giebt, desto kleiner ist, je besser der zw-  
 ben die Pole gebrachte Körper, und je weniger die  
 ischen den Plattenpaaren befindliche Flüssigkeit leitet,  
 d vor allem je weniger sie chemisch auf die angreifba-  
 a Platten dieser Paare einwirkt.

4) Dafs oft, wenn man die Anzahl von Plattenpa-  
 n, welche in den einzelnen Fällen zur Erlangung ei-  
 r gewissen Wirkung am vortheilhaftesten ist, über-  
 ritten hat, die Verringerung, welche aus dem Zusatz  
 nerer Plattenpaare in der Stärke dieser Wirkung ent-  
 ringt, aufhört bei einer gewissen Anzahl hinzugefügter  
 Plattenpaare, dafs dann die Wirkung wieder eben so  
 irk wird wie zuvor, um, bei fortwährender Vermeh-  
 ng der Plattenpaare, abermals in gleicher Weise ab-  
 nehmen.

5) Dafs dieser Wechsel von Ab- und Zunahme bei  
 ständig fortschreitender Vermehrung der Plattenpaare  
 h auf eine recht deutliche Weise nur dann bemerklich  
 Poggendorff's Annal. Bd. XXXX.

macht, wenn die Säule, vermöge der Natur der Flüssigkeit, mit welcher sie geladen ist, keine sehr starken Wirkungen hervorbringt.

6) Dafs, wie groß auch die absolute Intensität der von einer Säule hervorgebrachten Wirkungen seyn mag, sie doch desto rascher abnimmt, je größer die Zahl der Plattenpaare in der Säule ist, wenigstens wenn der Leiter zwischen ihren Polen sehr gut ist, und die Flüssigkeit zwischen ihren Plattenpaaren eine sehr schwache chemische Wirkung ausübt.

Aus der ziemlich bedeutenden Anzahl von Versuchen, die mich zu den eben aufgestellten Resultaten geführt haben, will ich nur die folgenden anführen.

Zink- und Kupferplatten von 4 Quadratzoll Fläche, geladen mit schwach gesäuertem Wasser.

Anzahl der Paare 20 ; 15 ; 10 ; 5 ; 3 ; 2 ; 1  
Wärmegalvan. 65° ; 50° ; 40° ; 40° ; 43° ; 35° ; 25°.

Zink- und Kupferplatten von 16 Quadratzoll Fläche, geladen mit gesäuertem Wasser, welches schon mehrmals gebraucht worden, und folglich mehr Salz als Säure enthält.

Anzahl der Paare 10 ; 20 ; 40 ; 60 ; 120.  
Wärmegalvanom. 17° ; 17° ; 10° ; 25° ; 20°.

Eben solche Platten, geladen aber mit einer noch weniger sauren Flüssigkeit.

Anz. d. Paare 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 80 ; 90 ; 100 ; 120  
Wärmegalv. 12° ; 14° ; 15° ; 6° ; 7-8° ; 9° ; 10° ; 11° ; 8-9° ; 7°.

Eben solche Platten.

Anzahl der Paare 60 ; 120 ; 180°  
Zeit zur Erhaltung eines gleichen Gas-  
volums im chemischen Galvanom. 75" ; 32" ; 43".

Bei einem anderen Versuche.

Anzahl d. Paare 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100 ; 120  
Chem. Galvan. 66" ; 25" ; 22" ; 17" ; 14" ; 13" ; 12" ; 15".

Mit dem magnetischen Doppelgalvanometer und bei

Anwendung ähnlicher Platten wie die vorhergehenden, geladen mit derselben Flüssigkeit, fand ich, daß 2 Paare, 24 Paare und 120 Paare einen vollkommen gleichen Strom hervorbrachten; die stärksten Ströme erhielt ich mit 14 und mit 70 Paaren.

Um den Einfluß der Dauer der Wirkung auf die Intensität derselben zu zeigen, will ich hier noch einige Versuche anführen, die mit den Platten von bloß 4 Quadratzoll Fläche, aber bei Ladung mit ziemlich starker Salpetersäure erhalten wurden:

2 Paare gaben im erst. Augenblick 215° am Wärmegalv.  
nach 5 Minuten 100

- 10 - 80

4 Paare gaben im erst. Augenblick 300°

nach 5 Minuten 160

- 15 - 100

6 Paare gaben im ersten Augenblick fast 500°; allein die Wirkung nahm rasch ab.

Die Plattenpaare und das gesäuerte Wasser bei diesen Versuchen waren noch nie gebraucht gewesen; allein nachdem sie mehrmals und zu bedeutend verschiedenen Zeiten (an mehren Tagen) angewandt worden, fand sich, daß der, aus der mehr oder weniger großen Zahl von Plattenpaaren entspringende Unterschied in der Wirkung merklich abnahm, und daß sogar zuletzt die kleinste Anzahl eine stärkere Wirkung hervorbrachte als die größte. So hatte man bei den ersten Versuchen folgende Resultate erhalten:

Anzahl der Paare 2 ; 4 ; 6 ; 8

Wärmegalvanomet. 53° ; 75° ; 97° ; 175°

Bei den letzten Versuchen fand man dagegen:

mit 2 Plattenpaaren 11° bis 12°

- 6 - - 5 - 6

Hier noch andere Versuche mit einer Lösung, die nur noch sehr schwach sauer war:

Zwei Plattenpaare gaben im ersten Augenblick des

Eintauchens  $50^{\circ}$ , allein nach Ablauf einer Minute nur noch  $30^{\circ}$  Wärme. Vierzehn ähnliche Plattenpaare gaben im ersten Augenblick  $35^{\circ}$ , nach einer Minute nur noch  $10^{\circ}$ . Später, als die Lösung fast alle ihre Sauerheit verloren hatte, bemerkte man, daß 2, 4, 8 und 16 Plattenpaare fast alle im ersten Augenblick  $20^{\circ}$  gaben; allein diese Wirkung nahm desto stärker und desto schneller ab, je bedeutender die Anzahl der Plattenpaare war. Um unnütze Längen zu vermeiden, übergehe ich die anderen Versuche, namentlich die, bei welchen die drei Galvanometer, das Wärmegalvanometer, das chemische und das magnetische Galvanometer gleichzeitig und hinter einander gestellt in die Kette gebracht worden waren, so daß der Strom sie nach einander durchlaufen mußte. Diese letzte Kategorie von Resultaten bezieht sich auf einen Gegenstand, auf welchen ich in einer andern Arbeit zurückkommen werde, nämlich auf die Abänderungen, welche der Strom in seinen verschiedenen Eigenschaften vermöge des Durchgangs durch verschiedene Leiter erfährt.

Ich begnüge mich, noch eine Thatsache von einiger Wichtigkeit anzuführen, nämlich, daß ich mich mittelst eines sehr empfindlichen magnetischen Galvanometers überzeugt habe, daß man bei Anwendung von noch ganz ungebrauchten und in reines Wasser getauchten Zink- und Kupferplatten, das Maximum der Wirkung mit zwei, mit vier und mit acht Paaren erhält. Die Platten hatten jede einen Quadratzoll Fläche.

Die eben angeführten Versuche scheinen mir hinlänglich, um die daraus gezogenen und zu Anfange aufgestellten Folgerungen zu rechtfertigen. Ich habe nun noch ihre Uebereinstimmung mit meiner Theorie nachzuweisen.

Einer der Grundsätze, auf welchen diese Theorie errichtet ist, besteht in der Neutralisation der beiden, an den einzelnen Plattenpaaren entwickelten entgegengesetzten Elektricitäten durch Vermittlung der Flüssigkeit, in welcher das Zink des einen Paares und das Kupfer des

nächst folgenden getaucht ist. Wir haben überdies gesehen, daß die Anzahl der Plattenpaare so groß seyn muß, daß die Säule weniger gut leite als der Körper zwischen ihren Polen. Nun fragt sich, wie, nach Erreichung dieser Anzahl, der Zusatz fernerer Platten die Stärke der Säule verringern kann? man begreift wohl, daß sie dieselbe nicht verstärke, allein man sieht auf den ersten Blick nicht ein, warum sie dieselbe verringere. Die Untersuchung der Umstände, welche die oben beigebrachten Versuche begleiten, wird uns die Antwort auf die eben gestellte Frage liefern.

Wenn die chemische Action auf das oxydirbare Metall in der Säule lebhaft und rasch ist, so entwickelt sie an jedem Plattenpaar so bedeutende Mengen Elektricitäten, daß man sie als nahe gleich in gleichen Zeiten betrachten kann, weil die kleinen Unterschiede, welche unter ihnen vorhanden sind, verschwinden, wenn man sie mit diesen an sich absoluten Quantitäten vergleicht. Daraus folgt, daß wenn alle Plattenpaare fast von gleicher Stärke sind, eine bedeutendere Anzahl dieser Paare nichts an der Elektricitätsmenge ändern kann, die in gegebener Zeit zwischen den Polen der Säule circulirt. Außer diesem Fall, der sich nur selten einstellt, kann man nicht annehmen, daß die chemische Action, vor Allem, wenn sie schwach ist, in demselben Augenblick genau gleiche Elektricitätsmengen auf allen Plattenpaaren entwickle, und die Unterschiede sind desto merklicher, je kleiner die absolute Menge der entwickelten Elektricität ist. Nun haben wir aber gesehen, daß die in jedem Plattenpaare und zwischen den Polen der Säule circulirende Elektricitätsmenge durch diejenige bedingt wird, welche das schwächste Paar erregt. Daraus folgt, daß, wenn in aufeinander folgenden Augenblicken die verschiedenen Plattenpaare nicht gleiche Elektricitätsmengen entwickeln, es immer in jedem dieser Augenblicke das schwächste (bald das eine, bald das andere) seyn wird, welches den elek-

trischen Zustand der Säule bedingt. Sobald man die Zahl von Plattenpaaren überschritten hat, welche nöthig ist, damit die Elektricitäten sich nicht durch die Säule selbst wieder vereinigen, kann man durch Zusatz neuer Platten nur verlieren, falls die chemische Action nicht sehr stark ist. Man vermehrt in der That die Zahl der Fälle, in welchen, während einer gegebenen Zeit, eine schwache Entwicklung von Elektricität statt haben kann, und man vermindert also die totale Menge von Elektricität, die während dieser Zeit in der Säule und zwischen deren Polen circuliren kann. Um diese Schwächung zu vermeiden, müßte immer Gleichzeitigkeit und strenge Gleichheit zwischen den von jedem Paare in demselben Augenblick erregten Elektricitätsmengen stattfinden, was physisch unmöglich ist, und um so mehr, je größer die Anzahl der Plattenpaare und je schwächer die chemische Action ist.

Wenden wir diese Sätze auf die angeführten Versuche an.

Sobald die chemische Action sehr lebhaft ist (die Platten alle neu, die Flüssigkeit stark sauer) gelangt man bald dahin, durch Vermehrung der Plattenpaare die Wirkungen nicht mehr zu erhöhen; niemals habe ich sie sich vermindern gesehen. Ist die Action minder lebhaft, weil die Platten schon gebraucht waren, so findet man, daß die zur Erlangung des Maximums der Wirkung nothwendige Zahl von Plattenpaaren desto geringer ist, je besser der zwischen die Pole gebrachte Körper leitet und die chemische Action schwächer ist. So wird unter denselben Umständen das Maximum des magnetischen Effects (ein Fall, wo der Leiter der beste ist) durch 14 Paare erzeugt, das Maximum der Wärmewirkung (Leiter etwas weniger gut) durch 30 Paare, und das Maximum der chemischen Wirkung (Leiter unvollkommen) durch 120 Paare. So wächst, bei sehr lebhafter chemischer Action, die Wärmewirkung noch mit der Anzahl der Paare, bis



6 z. B., wo sie  $97^\circ$ , bis 8, wo sie  $175^\circ$  ist, während sie mit 2 nur  $53^\circ$  und mit 4 nur  $75^\circ$  ist. Bei einer weniger lebhaften chemischen Action ist die Wirkung mit 2 Paaren am stärksten,  $11^\circ$  bis  $12^\circ$ , mit 6 nur  $5^\circ$  bis  $6^\circ$ . Eben so verhält es sich mit den übrigen Wirkungen.

Es bleibt nun noch zu erklären, weshalb, wenn der Zusatz einer gewissen Anzahl von Plattenpaaren die Intensität der dynamischen Wirkungen verringert hat, ein größeres Zusatz, statt sie ferner zu vermindern, im Gegentheil diese Verminderung aufhebt und eine Verstärkung herbeiführt.

Bemerken wir zunächst, daß zwei Umstände zum Auftreten der eben erwähnten Erscheinung nothwendig sind: 1) daß die von der Flüssigkeit ausgeübte chemische Action äußerst schwach sey, und 2) daß diese Flüssigkeit zugleich ein möglichst guter Leiter sey. Wie wir gesagt, muß die Säule, um die Wirkung eines Stromes in höchster Stärke zu geben, aus einer so bedeutenden Menge von Platten bestehen, daß sie die Elektrizität weniger gut leitet als der Leiter zwischen ihren Polen. Allein selbst wenn der größte Theil der Elektrizität durch diesen Leiter wandert, vereinigt sich immer noch eine kleine Portion derselben durch die Säule selbst. Diese Portion nimmt fortwährend ab, so wie man die Zahl der Paare vermehrt, andererseits wird die Verminderung, welche sie erleidet, immer weniger merklich, so wie die Zahl der Plattenpaare wächst. Dies ist eine Folgerung der Gesetze über den Durchgang der Elektrizität durch Zwischenplatten in den flüssigen Leitern. Wenn man daher den Einfluß der Anzahl von Plattenpaaren nur in dieser Beziehung beobachtet, so muß man annehmen, daß in dem Maasse, wie man diese Anzahl vermehrt, die durch die Säule hin sich wieder vereinigende Portion der beiden Elektrizitäten abnimmt; und dagegen die durch den Leiter zwischen den Polen sich wieder vereinigende zunimmt. Allein zugleich folgt aus den Gesetzen über die

Fortpflanzung der Elektrizität, daß die Abnahme einerseits, und die ihr entsprechende Zunahme andererseits, welche schon bei einer kleinen Anzahl von Paaren sehr merklich sind, es noch weit mehr werden, wenn die Anzahl bedeutend ist.

Andererseits verursacht die Anzahl der Paare, wenn die chemische Action schwach ist, eine Abnahme in der Elektrizitätsmenge, welche in gegebener Zeit zwischen den Polen circulirt, was wir kurz zuvor gezeigt haben. Mithin vermehrt, in dieser Beziehung, die Zahl der Paare diese Elektrizität, während sie dieselbe in anderem Bezuge, vermindert. Diese Vermehrung und diese Verminderung stehen nicht in gleichem Verhältniß zur Anzahl der Paare, und sie stehen, einzeln genommen, nicht einmal in einem constanten Verhältniß zu dieser Zahl. Begreiflich kann es also leicht geschehen, daß, während bei einer gewissen Zahl von Paaren, die Vermehrung über die Verminderung das Uebergewicht erlangt, umgekehrt bei einer kleineren oder größeren Anzahl die Verminderung über die Vermehrung siegt. Von da an werden die Abwechslungen in der Intensität der Effecte eine Folge des Umstandes, daß die beiden Ursachen in entgegengesetztem Sinne wirken, mit Kräften, die keinem regelmäßigen Gesetze unterworfen sind; und die Zahl der Plattenpaare; welche jeder dieser Abwechslungen entspricht, muß in jedem besonderen Fall von einer Menge veränderlicher Umstände abhängen, wie z. B. von der Natur der Plattenpaare, ihrer Größe, der Sauerheit und Leitungsfähigkeit der angewandten Flüssigkeit u. s. w. Dies ist aber genau der Erfahrung gemäß. Denn bei den zahlreichen Resultaten, welche ich hierüber gesammelt und zum Theil vorhin angeführt habe, haben sich mir nie zwei Fälle gezeigt, in welchen dieselbe Anzahl von Plattenpaaren denselben Abwechslungen von starken und schwachen Wirkungen entsprochen hätte. Dies rührt davon her, daß es wirklich unmöglich ist, diese Platten

zwei Mal in allen Beziehungen unter ganz ähnlichen Umständen aufzubauen.

### R ü c k b l i c k.

Wir beschließen diesen dritten Abschnitt, indem wir die Hauptresultate dieser Abhandlung nochmals zusammenstellen.

1) Wir haben gesucht, die in den beiden ersten Theilen dieser Abhandlung gezogenen Folgerungen über die Nöthwendigkeit einer chemischen Action zur Erregung voltascher Elektricität, und die Unmöglichkeit der Elektricitäts-erregung durch bloßen Contact durch neue Thatsachen zu verstärken und eigigen Einwürfen zu begegnen.

2) Wir haben die Grundsätze dargelegt, die uns alle Umstände bei der Erregung voltascher Elektricität, so wie die bei dieser Erregung zuweilen auftretenden scheinbaren Anomalien vollständig zu erklären scheinen.

3) Bei der Theorie der Säule selbst haben wir gezeigt, wie man, mittelst der aufgestellten Grundsätze, durch die von Plattenpaar zu Plattenpaar stattfindenden Neutralisationen der freien Elektricitäten, die Elektricitäts-erregung dieses Apparats und die Eigenthümlichkeiten dieser Erregung erklären kann.

4) Nach Beschreibung der Instrumente, die wir zur Erforschung und Messung der verschiedenen Wirkungen der Säule angewandt haben, sind wir zum Studium dieser Wirkungen übergegangen, dabei die der Spannung von den dynamischen, d. h. denen des Stroms, unterscheidend.

5) Das Studium dieser Wirkungen hat uns zu dem Ergebniss geführt, daß die in Gestalt von Spannung an den beiden Polen angehäufte Elektricitätsmenge desto größer ist, eine je geringere Leichtigkeit die beiden Elektricitäten zu ihrer Wiedervereinigung durch die Säule selbst hin finden, und folglich eine je größere Zahl von

Plattenpaaren die Säule enthält. Eben so ist für die dynamischen Effecte nothwendig, daß die Säule nur wenig leite, und folglich eine hinreichende Zahl von Plattenpaaren enthalte, damit die beiden Elektricitäten sich durch den zwischen den Polen befindlichen Leiter in größerem Verhältniß wieder vereinigen, als durch die Säule selbst.

6) Die in gegebener Zeit an jedem Plattenpaar erregte Menge freier Elektricität übt keinen merklichen Einfluß auf die Spannung an den Polen aus, weil diese Gattung von Effect nicht instantan ist, während sie einen sehr großen Einfluß auf die Intensität der dynamischen Effecte ausübt, einen desto größeren, als die zwischen die Pole gebrachten Leiter besser sind. Wir haben für jeden besonderen Fall einige practische Folgerungen über die vortheilhafteste Construction einer voltaschen Säule daraus abgeleitet.

7) Unsere Untersuchung über den Einfluß homogener Zwischenplatten, entweder in der Bahn des Stromes von Pol zu Pol, oder im Innern der Säule selbst, hat uns gezeigt, daß dieser Einfluß nach der Natur des zwischen die Pole gebrachten Leiters sehr verschieden ist, und sich erklären läßt durch eine mehr oder weniger große Aenderung in der Leitungsfähigkeit der homogenen Leiter, in welche die Zwischenplatten gestellt sind.

8) Bei dem Versuche, den Einfluß der Anzahl der Plattenpaare in seiner ganzen Ausdehnung zu ergründen, ergab sich uns, daß diese Anzahl bald erhöhend, bald schwächend auf die Intensität der Effecte der Säule wirkt, und daß diese Schwankungen von mehren Umständen abhängen, herrührend die einen von der Säule, die anderen von den zwischen die Pole gestellten Leitern. Wir haben durch ein ausführliches Studium dieser Umstände gezeigt, daß die von ihnen hervorgerufenen Erscheinungen eine Folge sind von der chemischen Theorie der Säule, wie wir sie aufgestellt haben.

### III. Ueber Klirrtöne; von A. Seebeck.

Ehe ich von dem in der Ueberschrift angezeigten Gegenstande spreche, muß ich eine Bemerkung über einen Umstand vorausschicken, der mehrmals zu Irrungen bei akustischen Erscheinungen Anlaß gegeben hat.

Zur Vergleichung von Schwingungen mit anderen tongebenden Erschütterungen.

Man hat bekanntlich zweierlei Arten Schwingungen zu zählen, indem man die Periode eines Hin- und Herganges entweder für eine oder für zwei Schwingungen rechnet. In der Akustik ist das Letztere gebräuchlicher, und daher mag es wohl gekommen seyn, daß man öfters stillschweigend vorausgesetzt hat, daß jede *halbe* oder *einfache* Schwingung <sup>1)</sup> als *eine* Erschütterung anzusehen sey. Dieser Annahme aber läßt sich eine andere entgegenstellen, daß nämlich ein Hin- und Hergang zusammen genommen nur *eine* Erschütterung ausmacht, und wenn man erwägt, daß nur die in gleicher Richtung ausgeführten Bewegungen in gleichem Sinne auf das Gehör wirken können, so wird man zugeben, daß für die meisten, wo nicht für alle, Fälle schwingender Körper nur die letztere Annahme zulässig ist, und nur etwa für die Transversalschwingungen einer Saite und anderer fester Körper zweifelhaft erscheinen könnte, in sofern man hier die Ursache der Tonerzeugung nicht sowohl unmittelbar in dem transversalen Hin- und Hergehen, als vielmehr in dem damit verbundenen longitudinalen Ausdehnen und Zusammendrücken der Theile des schwingenden Körpers

1) Ich verstehe hierunter jeden Hin- oder Hergang allein, indem ich, um dem doppelten Sprachgebrauche nachzukommen, den Hin- und Hergang zusammen genommen mit dem Namen einer *ganzen* oder *Doppelschwingung* bezeichne.

Plattenpaaren die Säule enthält. Eben so ist für die dynamischen Effecte nothwendig, daß die Säule nur wenig leite, und folglich eine hinreichende Zahl von Plattenpaaren enthalte, damit die beiden Elektricitäten sich durch den zwischen den Polen befindlichen Leiter in größerem Verhältniß wieder vereinigen, als durch die Säule selbst.

6) Die in gegebener Zeit an jedem Plattenpaar erregte Menge freier Elektricität übt keinen merklichen Einfluß auf die Spannung an den Polen aus, weil diese Gattung von Effect nicht instantan ist, während sie einen sehr großen Einfluß auf die Intensität der dynamischen Effecte ausübt, einen desto größeren, als die zwischen die Pole gebrachten Leiter besser sind. Wir haben für jeden besonderen Fall einige practische Folgerungen über die vortheilhafteste Construction einer voltaschen Säule daraus abgeleitet.

7) Unsere Untersuchung über den Einfluß homogener Zwischenplatten, entweder in der Bahn des Stromes von Pol zu Pol, oder im Innern der Säule selbst, hat uns gezeigt, daß dieser Einfluß nach der Natur des zwischen die Pole gebrachten Leiters sehr verschieden ist, und sich erklären läßt durch eine mehr oder weniger große Aenderung in der Leitungsfähigkeit der homogenen Leiter, in welche die Zwischenplatten gestellt sind.

8) Bei dem Versuche, den Einfluß der Anzahl der Plattenpaare in seiner ganzen Ausdehnung zu ergründen, ergab sich uns, daß diese Anzahl bald erhöhend, bald schwächend auf die Intensität der Effecte der Säule wirkt, und daß diese Schwankungen von mehren Umständen abhängen, herrührend die einen von der Säule, die anderen von den zwischen die Pole gestellten Leitern. Wir haben durch ein ausführliches Studium dieser Umstände gezeigt, daß die von ihnen hervorgerufenen Erscheinungen eine Folge sind von der chemischen Theorie der Säule, wie wir sie aufgestellt haben.

### III. Ueber Klirrtöne; von A. Seebeck.

Ehe ich von dem in der Ueberschrift angezeigten Gegenstande spreche, muß ich eine Bemerkung über einen Umstand vorausschicken, der mehrmals zu Irrungen bei akustischen Erscheinungen Anlaß gegeben hat.

Zur Vergleichung von Schwingungen mit anderen töngebenden Erschütterungen.

Man hat bekanntlich zweierlei Arten Schwingungen zu zählen, indem man die Periode eines Hin- und Herganges entweder für eine oder für zwei Schwingungen rechnet. In der Akustik ist das Letztere gebräuchlicher, und daher mag es wohl gekommen seyn, daß man öfters stillschweigend vorausgesetzt hat, daß jede *halbe* oder *einfache* Schwingung <sup>1)</sup> als *eine* Erschütterung anzusehen sey. Dieser Annahme aber läßt sich eine andere entgegenstellen, daß nämlich ein Hin- und Hergang zusammen genommen nur *eine* Erschütterung ausmacht, und wenn man erwägt, daß nur die in gleicher Richtung ausgeführten Bewegungen in gleichem Sinne auf das Gehör wirken können, so wird man zugeben, daß für die meisten, wo nicht für alle, Fälle schwingender Körper nur die letztere Annahme zulässig ist, und nur etwa für die Transversalschwingungen einer Saite und anderer fester Körper zweifelhaft erscheinen könnte, in sofern man hier die Ursache der Tonerzeugung nicht sowohl unmittelbar in dem transversalen Hin- und Hergehen, als vielmehr in dem damit verbundenen longitudinalen Ausdehnen und Zusammendrücken der Theile des schwingenden Körpers

1) Ich verstehe hierunter jeden Hin- oder Hergang allein, indem ich, um dem doppelten Sprachgebrauche nachzukommen, den Hin- und Hergang zusammen genommen mit dem Namen einer *ganzen* oder *Doppelschwingung* bezeichne.



von ihm angewandten Zahl  
Einklang gewesen sey, wer  
gab, als die Saite Doppelse  
somit für die eben ausgespr

Da die Entscheidung d  
Wichtigkeit, insbesondere  
nachher folgenden Erscheinu  
flufs ist, so halte ich nicht  
gung der ausgesprochenen A  
Beobachtungen hinzuzufügen,  
mit der äußersten Schärfe an  
den vorliegenden Zweck hin  
nauigkeit besitzen.

Ich verglich nämlich die  
Tönen schwingender elastische  
aus einem vorhin angedeutete  
nal und einen transversal schv  
eine Labialpfeife und eine Sai

1) Eine Stimmpfeife, dere  
lang und  $\frac{1}{4}$  Zoll weit ist, gab  
c'). Ich bestimmte die L



nach Bernoulli's Methode, durch Einschieben des Stempels, und fand die Entfernung desselben vom offenen Ende  $5\frac{1}{8}$  Zoll; die Länge der tönenden Luftsäule,  $L$ , ist also  $11\frac{1}{8}$  Zoll zu rechnen. Setzt man nun die Schallgeschwindigkeit in der Luft  $V=1044$  Par. Fufs in einer Secunde, so kommt die Anzahl der ganzen oder Doppelschwingungen  $\frac{V}{2L}=539$ ; indess ist diese Zahl wahrscheinlich für den beobachteten Ton etwas zu groß, wegen des Einflusses, den, nach Savart (*Ann. de chim. et de phys. T. XXIX p. 404*), die Weite des Corpus hat.

2) Eine Messingsaite wurde durch 4 Pfund gespannt, und ihre Länge durch einen beweglichen Steg so abgeändert, daß der Ton zwei Octaven tiefer war, als der der Pfeife, also das ungestrichene  $c$ ; die Länge der Saite betrug  $27\frac{1}{8}$  Par. Zoll, das Gewicht dieser Länge 0,365 Grm. Hieraus ergibt sich, nach der Taylor'schen Formel, die Zahl der ganzen oder Doppelschwingungen in einer Secunde  $=180\frac{1}{4}$ .

3) Eine rotirende Scheibe von 10 Zoll Durchmesser mit 120 Löchern am Umfange, gab durch einen, gegen diese Löcher getriebenen Luftstrom den Ton auf die gewöhnliche Weise. Ich brachte diesen durch Abänderung der Umdrehungsgeschwindigkeit in Einklang mit der Pfeife und der auf ein Viertel ihrer Länge verkürzten Saite. Dabei fand ich 337 Umdrehungen in 77 Secunden, woraus sich ergibt, daß die Zahl der Luftstöße in einer Secunde 525 betrug. Bei der doppelten Umdrehungsgeschwindigkeit war der Ton der Sirene unverkennbar eine Octave höher, und bei der halben eben so viel tiefer, als der der Pfeife.

Die an der Sirene gefundene Zahl stimmt mit der an der Saite beobachteten sehr genau, und mit der an

bringt, dagegen man auch wohl zuweilen das vierfüßige das große  $C$  nennt, das einfüßige das eingestrichene u. s. w. Z. B. E. G. Fischer in seinem Lehrbuch der mech. Naturl.

That an, daß der Ton eine Quarte höher sey, verwirft aber eben deshalb Chladni's Erklärung, indem er den in dieser enthaltenen Irrthum ebenfalls übersieht. Behielte nun Chladni in der Angabe der beobachteten Tonhöhe Unrecht gegen Nörrenberg, so schiene die Sache keiner weiteren Schwierigkeit zu unterliegen. Ich muß jedoch bemerken, daß wenn auch Nörrenberg's Beobachtung gegründet ist, diese doch mit Chladni's nicht minder der Fall ist. Ich habe den Klirrtön oft und unter verschiedenen Bedingungen erzeugt, und habe sowohl an Metall- als Darmsaiten, mit einem Steg von Eisen, Knochen, Holz oder Kork; immer, sobald wenigstens die Saite nicht zu stark gespannt war, die tiefere Quinte so vollkommen deutlich erhalten, daß weder mir, noch vielen andern Personen von gutem Gehör der mindeste Zweifel darüber blieb. Dagegen habe ich auch, zumal an stärker gespannten und kürzeren Darmsaiten, die obere Quarte ziemlich deutlich unterschieden, doch kaum mit derselben Vollkommenheit wie jenen tieferen Ton. Es mögen wohl immer beide Töne zugleich entstehen. Auf den höheren von ihnen wäre sowohl die ursprüngliche Erklärung Chladni's, als die abgeänderte Nörrenberg's anwendbar; von der Entstehung des tieferen aber weiß ich für jetzt keinen Grund anzugeben. Ich bemerke daher nur noch, daß vorzüglich der Zweifel, ob Chladni's Erklärung derselben nicht doch etwa richtig sey, mich bestimmt hat, die vorhin angeführte Vergleichung der Sirene mit Pfeife und Saite anzustellen, daß aber die Resultate dieser Versuche keinen Zweifel über die Unstatthaftigkeit dieser Ansicht zulassen.

In Betreff des Versuches selbst mag hier noch Folgendes bemerkt werden. Wenn man den Steg unter die Mitte der Saite so untersetzt, daß er sie noch nicht berührt, so erhält man einen viel unvollkommeneren Klirrtön, der tiefer ist; derselbe wird höher, wenn man den Steg etwas mehr gegen die Saite hebt, und geht endlich

in

in den Chladni'schen über, der bei weitem am deutlichsten ist; hebt man den Steg noch mehr, so daß er schon etwas gegen die Saite drückt, so wird der Klirrtöne noch höher. Steht der Steg an anderen Stellen, so hört man sehr unvollkommene Klirrtöne. Chladni giebt an, daß man, wenn er  $\frac{1}{3}$  der Saite abschneidet, die tiefere None höre; ich finde statt dessen eine kleine Decime, und dieser Ton bleibt fortwährend noch ziemlich kenntlich, wenn man den Steg von da bis nach  $\frac{2}{3}$  schiebt; an dieser letzteren Stelle ist er noch ziemlich wahrnehmbar, geht aber in die verminderte Unterquinte des Grundtones der Saite über, wenn man den Steg etwas mehr gegen diese drückt; das letztere ist der Ton, den auch Chladni für diese Stelle angiebt.

#### Klirrtöne an der Stimmgabel.

Eine Stimmgabel, die auf gewöhnliche Weise tönt, d. h. ihren tiefsten Ton giebt, hat, nach Chladni, zwei Schwingungsknoten, die sehr nahe zusammen, nämlich auf dem gekrümmten Theile derselben liegen. Durch das Schwingen des zwischen ihnen enthaltenen Theiles der Gabel erhält also der Stiel derselben eine auf- und niedergehende Bewegung.

E. G. Fischer führt in einer Abhandlung über die Grundlehren der Akustik in den Schriften der Berliner Academie von 1824 folgenden Versuch an: Wenn man eine Stimmgabel auf den Tisch so aufsetzt, daß der Stiel das Holz nur beinahe berührt, so hört man außer dem gewöhnlichen Tone der Gabel noch dessen tiefere Octave. Er erklärt dies dadurch, daß das Holz nur von den abwärts gerichteten Schlägen des Stiels getroffen werde, also immer nur *einen* Schlag während zweier (einfachen oder halben) Schwingungen empfangt. Hierin liegt eben jene Voraussetzung, daß eine ganze oder Doppelschwingung für zwei Erschütterungen zu rechnen sey; es könnte daher, nach der obigen Berichtigung dieser Voraussetzung,

der so entstehende Ton von dem der Gabel selbst an Höhe nicht verschieden seyn. Dafs aber die gegebene Erklärung nicht zureicht, geht noch aus einem anderen Umstande hervor.

Vor einiger Zeit theilte mir Herr Musik - Director Grell mit, dafs er bei diesem Versuche noch mehrere andere, tiefere Töne bemerkt habe. Ich habe mir seitdem eine Stimmgabel verschafft, an der sich diese Erscheinung sehr gut beobachten läfst. Dazu ist erforderlich, dafs dieselbe einen recht starken und anhaltenden Ton habe, auch wohl, dafs die Zinken derselben nicht zu dicht beisammen stehen, damit die beiden Schwingungsknoten nicht zu nahe an einander fallen. Die Töne, die man auf diese Weise an einer Stimmgabel in  $\bar{a}$  bemerkt, sind das ungestrichene  $a$  und  $d$ , das grofse  $A$ ,  $F$  und  $D$ , und allenfalls noch tiefere, also die, bei welchen die Zahl der Schläge 2, 3, 4, 5, 6 Mal geringer ist, als die Anzahl der ganzen Schwingungen der Gabel. Wenn man die Gabel recht stark anschlägt und dann sehr leise auf den Tisch aufsetzt, so hört man zuerst einen der tiefsten dieser Töne; wie die Stärke der Schwingungen nachläfst, kommen der Reihe nach die übrigen sehr deutlich und nur wenig schnarrend zum Vorschein, bis man zuletzt den Ton der Gabel selbst hört. Ich werde den Namen *Klirrtöne* auf diese Erscheinung übertragen. Dafs an der Entstehung derselben, aufser der Hauptschwingungsart der Gabel, noch die anderen mit mehr Schwingungsknoten einen Antheil haben sollten, ist eine Annahme, die bei den diesen Schwingungsarten zukommenden Intervallen nicht zulässig erscheint. Vielmehr ist die Ursache offenbar diese: Wenn die Gabel mit ihrem abwärts schwingenden Stiele gegen den Tisch stöfst, so wird sie durch diesen Stofs etwas in die Höhe geworfen, fällt aber gleich nachher durch ihre Schwere wieder zurück, um wieder gegen den Tisch zu stofsen u. s. w.; sie wird auf diese Weise in eine hüpfende Bewegung versetzt. Daher wird sie nicht bei jeder Schwin-

gung den Tisch berühren, sondern, je nachdem sie mehr oder minder leise gegen denselben gehalten wird, und ihre Schwingungen stärker oder schwächer sind, wird sie mehr oder weniger hoch zurückgeworfen, und trifft daher den Tisch nach jeder 6ten, 5ten, 4ten, 3ten oder 2ten Schwingung einmal (und zwar immer mit einer abwärts gerichteten Schwingung des Stiels), wodurch dann die genannten Töne entstehen müssen, und zwar im letzten Falle der von Fischer beobachtete. Nun kann aber auch der von diesem Physiker vorausgesetzte Fall entstehen, daß der Stiel bei *jeder* ganzen Schwingung *einmal* gegen den Tisch stößt; alsdann wird der entstehende Klirrton von dem der Gabel selbst nur durch den Klang, nicht durch die Höhe verschieden seyn. In der That können auch beide recht gut unterschieden werden, denn der erstere klingt stärker und weniger mild, als der letztere, den man erhält, wenn man die Gabel ganz fest gegen den Tisch drückt.

---

IV. *Ueber die Verstärkung des Lichts nach Drummond's Methode, und die Anwendung des so verstärkten Lichtes statt des Sonnenmikroskops; von C. H. Pfaff in Kiel.*

---

**E**s ist in diesen Annalen, in welchen alle bedeutenden Fortschritte in der Physik ihre Stelle finden, bisher nur wenige Aufmerksamkeit der wichtigen Entdeckung Drummond's über die Verstärkung des Lichts durch einen Kalkcylinder, gegen welchen die durch Sauerstoffgas angefachte Flamme einer Weingeistlampe gerichtet wird, geschenkt worden. Aufser der ersten Anzeige des ersten, höchst interessanten Versuchs des Irländers im VII.

Bande, S. 120, habe ich nur noch eine kurze Notiz über die Anwendung desselben bei Leuchttürmen gefunden (Bd. XXXIII S. 404). Und doch ist dieser Versuch, sowohl in theoretischer als in practischer Hinsicht, von so hohem Interesse, daß ein Beitrag zur weiteren Aufklärung desselben hier seinen Platz verdienen dürfte. Nachfolgende Notiz hat den Zweck, diese Lücke auszufüllen, und den merkwürdigen Versuch, sowohl in Beziehung auf die Anwendung, die man davon seit dem Vorgange Cary's in London vielfältig zu mikroskopischen Darstellungen gemacht hat, als auch in theoretischer Hinsicht näher zu beleuchten.

Da die Erfahrung bald gelehrt hat, daß die durch das Sauerstoffgas angefachte Flamme des *Wasserstoffgases* die von Drummond zuerst angewandte Weingeistflamme in Verstärkung der Lichtintensität durch einen Kalkcylinder bei weitem übertrifft, so kam es darauf an, eine bequeme Vorrichtung anzubringen, welche die Anwendung dieser beiden Gasarten, so wie für theoretische Zwecke die Anwendung der Flamme anderer Gasarten oder brennbarer Dämpfe so viel wie möglich erleichterte, und eine vollkommene Sicherheit bei Anstellung des Versuches gewährte. Ich theile daher zuerst eine genaue Beschreibung eines einfachen Apparates, der vorzüglich zu mikroskopischen Versuchen und auch zur bequemen Darstellung der glänzenden und lehrreichen Erscheinungen in physikalischen und chemischen Vorlesungen geeignet ist, mit, und werde dann eine Reihe von photometrischen Versuchen, die ich in einem großen Umfange damit angestellt habe, folgen lassen.

Fig. 5 Taf. II stellt die einfache und gefahrlose Vorrichtung <sup>1)</sup> in ihren natürlichen Dimensionen, im senk-

1) Hr. Doebler wandte diesen Apparat bei den schönen mikroskopischen Vorstellungen, die er hier gab, an, und ich habe ihn nach diesem Muster mir verfertigen lassen, und ihn in meinen vielen Versuchen erprobt.

rechten Durchschnitte dar, aus deren Röhre das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem angemessensten Verhältnisse hervorströmen, um den stärksten Effect hervorzubringen. Der ganze Apparat ist aus Messing gegossen, und die Messingdicke der einzelnen Theile wird durch die Figur dargestellt. Er besteht aus drei Theilen, die zu einem Ganzen mit einander zusammengefügt werden. Der Grundtheil *AA*, durch welchen der Apparat mit den Gasometern verbunden ist, steht mit seinem unteren Boden rund herum hervor, hat daselbst zwei Pariser Zoll im Durchmesser, und ist an seinem in die Höhe stehenden, anderthalb Zoll im Durchmesser haltenden Theile eingeschnitten, damit der zweite Haupttheil durch den hervorstehenden Rand in seiner Lage mehr fixirt werde. Der zweite oder mittlere Theil *CC* ist eine durchbohrte Scheibe, mit welcher das Ausströmungsrohr ein Ganzes bildet. Solche Scheiben mit Ausströmungsrohren von verschiedenem Durchmesser und Oeffnungen kann man sich mehrere verfertigen lassen, welche gleichmäfsig in die Falze des unteren Grundtheils so passen, dafs sie noch frei beweglich sind, und mit ihrer Röhre rund umher gedreht werden können. Zwischen der unteren Fläche dieses mittleren Theils und der oberen oder inneren Fläche des Grundtheils bleibt ein kleiner cylindrischer Raum *XY* übrig, der nur etwa eine halbe Linie hat, und in welchem sich die beiden Gasarten mit einander mischen, ehe sie ausströmen. Um den mittleren Theil mit dem Grundtheile luftdicht zu verbinden, dient der dritte Theil *BB* gleichsam wie ein Deckel. Ist der mittlere Theil auf den Grundtheil aufgesetzt, so läfst sich dieser, mit einer hinlänglich grossen Oeffnung in seiner Mitte durchbohrte Deckel mit aller Bequemlichkeit über die Ausströmungsrohre abwärts schieben, und vermittelt der in diesen Deckel eingeschnittenen weiblichen Schraube, welche auf die männliche Schraube paßt, die in den aufstehenden Theil des Grundtheils eingeschnitten ist, gegen

den mittleren Theil so anziehen, daß dieser gegen den Grundtheil so angedrückt und nun ganz luftdichte Verschliefung erhalten wird, wie am deutlichsten aus der Figur selbst zu ersehen ist. Schraubt man den Deckel etwas zurück, so kann man den mittleren Theil mit Leichtigkeit im Kreise bewegen, und somit dem Ausströmungsröhre jede beliebige Richtung geben.

Diese Vorrichtung hängt nun mit den Gasbehältern durch zwei messingene Röhren (von denen nur die vordere *S* ersichtlich ist, da die hintere durch sie verdeckt wird) zusammen, welche in den Grundtheil eingelöthet sind, und die beiden Gasarten zunächst zu jenem kleinen Raum *X, Y* führen. Sie gehen erst eine kurze Strecke gerade abwärts, und sind dann unten in einen rechten Winkel gebogen, und in ihrem horizontalen Fortgange mit einem Messingstücke *H* versehen, welches zur Aufnahme eines Hahnes dient, durch dessen Drehung das Zuströmen der Gase so regulirt wird, daß der größtmögliche Lichteffect dadurch erreicht wird. Diese knieförmig gebogenen Messingröhren sind nun, jede für sich mit dem Bleirohre verbunden, das zu den Gasbehältern führt, die das brennbare Gas (sey es nun Wasserstoffgas, ölerzeugendes Gas, Steinkohlengas, oder Kohlenoxydgas) und das Sauerstoffgas enthalten. Die Verbindung der Bleiröhren mit den Messingröhren wird am vollkommensten und innigsten dadurch erreicht, daß an die Bleiröhre ein messingener Conus angelöthet ist, der mit seiner wohl abgeschliffenen Endfläche auf das Genaueste an die gleichmäsig abgeschliffene Endfläche eines ähnlichen an das Messingrohr angelötheten Conus *II* paßt, und durch eine bewegliche Schraubenmutter, die auf die in den Conus *II* eingeschnittene männliche Schraube eingreift, so dicht als möglich angezogen wird. Die gezogenen Bleiröhren haben den Vorzug, daß sie sich nach den Umständen krümmen lassen, und in dieser Hinsicht ganz die Stelle von Röhren von elastischem Harz vertreten. Mit den



Gasbehältern werden sie durch Schrauben verbunden, die an ihrem Ende angelöthet sind.

Das kleine Gasausströmungsgefäß ist durch einen passenden starken Klotz getragen, in welchen auch unterhalb die knieförmig gebogenen Messingröhren eingelassen sind. Am Boden des kleinen Apparats ist noch eine Hülse angebracht, in welcher die knieförmig gebogene Stange, auf welche der Kalkcylinder oder sonstige Lichtverstärker gesteckt wird, vorwärts und rückwärts gezogen werden kann, um den Kalkcylinder genau in diejenige Entfernung von der Flamme bringen zu können, in welcher der stärkste Effect hervorgebracht wird. Außerdem befindet sich an der Stange selbst noch eine kleine Stellschraube, durch welche ein Scheibchen, auf welchem der Lichtverstärker ruht, *auf-* und *abwärts* bewegt werden kann, um auch in dieser Hinsicht die günstigste Stellung erhalten zu können. Um den etwaigen Rückgang der Flamme durch die Ausströmungsröhre in den kleinen Raum XY zu verhindern, welches jedoch nie stattfindet, sobald die Gase unter einem Drucke auch nur von einem halben Fufs Wasserhöhe hervorströmen, ist zum Ueberflufs noch an dem Anfange der Gasröhre ein Drahtgewebe angebracht, wie in der Figur angezeigt ist. Doch würde auch die Explosion der so unbedeutenden Menge des Gasgemenges in dem Raume XY ganz gefahrlos seyn.

Da die Ausströmungsröhre nach dem Kalkcylinder hin unter einem Winkel von etwa  $20^\circ$  mit der verticalen gebogen ist (Fig. 5 Taf. II), so befindet sich die erleuchtete Stelle des Kalkcylinders in einer hinlänglichen Höhe über dieser Röhre, um ihr Licht ohne Hinderniß nach allen Seiten, und also insbesondere auch bei Anwendung zu mikroskopischen Darstellungen auf das *Sammelglas* des dazu gehörigen Apparats ausstrahlen zu können.

Bemerkenswerth ist die Veränderung, welche die

Flamme des brennbaren Gases erleidet, wenn das Sauerstoffgas durch Oeffnung des zweiten Hahnes hinzugeleitet wird. Für sich allein ist die Flamme des Wasserstoffgases, nach Maafgabe des Drucks, unter welchem dasselbe ausströmt, und nach der Weite der Ausströmungsöffnung, mehr oder weniger lang (von einem halben bis zu einigen Zollen), conisch, von einem nicht intensiven weissen (kaum etwas in's Bläuliche sich ziehenden) Lichte, in welchem von Zeit zu Zeit kleine, mehr glänzende Funken zum Vorschein kommen, mit einem lichtleeren conischen Raume im Innern, der gleichsam von der eigentlichen Flamme wie von einem Mantel umgeben ist. Läßt man nun das Sauerstoffgas schnell hinzu, so verlöscht die Flamme jedesmal mit einem kleinen Knall. Bei sehr vorsichtiger allmäliger Zuleitung, die man leicht durch langsames Drehen des Hahns erreicht, zieht sich die Flamme schnell zurück, und erhält nie die Gröfse und Färbung, bei welcher sie die größte Lichtverstärkung hervorbringt. In der Mitte von der Oeffnung aus findet sich dann ein dünner *dunkelblauer* Lichtstreifen, der von einer scharf begränzten conischen Hülle von intensiv weissem, etwas in's Bläuliche sich ziehenden Lichte umgeben ist, welche selbst wieder einen Mantel von schwachem *violettbläulichen* Lichte um sich hat, der weniger scharf begränzt ist, und den inneren conischen Kern wenigstens um das Vierfache in seinem Durchmesser übertrifft. An der Spitze des inneren intensiv leuchtenden Kernes ist die stärkste erleuchtende Wirkung auf den Kalkcylinder, Platin, Eisendraht u. s. w.

Das Verhalten der Flamme des *Steinkohlengases* ist im Wesentlichen dasselbe. Für sich allein ist sie sehr hellglänzend, und zieht sich ziemlich weit (auf einen bis anderthalb Zoll bei einer Ausströmungsöffnung von etwa einer halben Linie) gekrümmt aufwärts. Beim Zuströmen des Sauerstoffgases zieht sie sich rasch zurück, vorne an der Oeffnung zeigt sich dann ein sehr kleiner, stark

glänzender Conus von bläulichweißem Lichte, und von da an eine nicht scharf begränzte conische Flamme von schwächerem bläulichen Lichte; bei größserer Oeffnung von  $\frac{3}{4}$  bis 1" war nach vorne noch eine hellglänzende Flamme, die jedoch keine so starke Lichtverstärkung am Kalkcylinder gab, als jener bläuliche Kegel.

Dafs die Flamme um so kürzer seyn und um so mehr eine blaue Farbe annehmen müsse, je vollkommener das brennbare Gas durch das zuströmende Sauerstoffgas verbrennt wird, erklärt sich aus der Theorie der Flamme zur Genüge. Auch mufs die Dichtigkeit des Lichtes im Innern der Flamme am stärksten seyn, weil die Gasarten selbst an der Ausstrahlungsöffnung relativ noch am dichtesten sind, und sich nach aufsen mehr expandiren und verdünnen.

Zur Bestimmung der Lichtintensität bediente ich mich des Rumford'schen Verfahrens, der *Vergleichung der Schatten*, welche von den beiden mit einander zu vergleichenden Lichtquellen *wechselseitig* geworfen und beleuchtet wurden. Um den Schatten sich gehörig nähern zu können, ohne dem Lichte in den Weg zu treten, und um sich in die gehörige gleiche Lage gegen dieselben stellen zu können, wurden die Schatten auf einem geölten Papiere aufgefangen, vor welchem den schattenwerfende Körper, ein dünner hölzerner Cylinder (in einigen Fällen auch zwei dergleichen) sich befand, *hinter* welchem Papier dann der Beobachter seine Stellung nahm. Dafs alle Sorgfalt darauf verwandt wurde, die zu vergleichenden Lichtquellen in die gleiche Höhe und unter denselben Winkel, in Beziehung auf die mittlere Richtung des ausfabrenden Lichtes gegen den schattenwerfenden Körper, zu bringen, und auch die Entfernungen derselben von diesem genau zu bestimmen, versteht sich von selbst. Eine Schwierigkeit war nicht ganz zu beseitigen, nämlich die Unsicherheit in dem Urtheile über die *gleiche Stärke* der Schatten. Ist diese Unsicherheit auch sehr gering,

wenn die beiden Schatten von gleicher Nuance (grau) sind, so kommt sie doch mehr in Betracht bei diesen Versuchen, wo man mit Schatten von sehr bestimmter Färbung zu thun hat. Der von dem Kalkcylinder (und anderen Lichtverstärkern) beleuchtete Schatten war nämlich stets sehr bestimmt *blau*, der von dem Wachslichte, Talglichte u. dergl. beleuchtete erschien eigenthümlich *röthlich* gefärbt. Hier war es nun allerdings etwas schwierig, mit Genauigkeit zu bestimmen, wann das gleiche *oxigen* in beiden Schatten vorhanden war. Wegen seiner röthlichen Farbe mußte nämlich, bei gleicher Dunkelheit, der von dem Wachslichte beleuchtete Schatten doch immer noch etwas mehr erhellt erscheinen, als der durch seine *blaue Farbe* dem Dunkeln schon an sich mehr verwandte, durch den Kalkcylinder u. dergl. beleuchtete Schatten. Die davon herrührende Unsicherheit dient indessen in den nachfolgenden Vergleichen, aus dem eben angeführten Grunde, dem *Wachslichte* zum Vortheile, weswegen die lichtverstärkende Kraft des Kalkcylinders und ähnlicher Vorrichtungen eigentlich *etwas höher* anzuschlagen ist.

Zur Vergleichung wurde stets ein frisch geputztes *Wachslicht* von der größten Sorte, wovon 6 auf ein Pfund gehen, genommen. Als Lichtverstärker wurden in Anwendung gebracht:

- 1) *Frisch gebrannter Kalk*. Die beste Form seiner Anwendung, insbesondere zu mikroskopischen Versuchen, ist die als *Cylinder*. Zur Bereitung derselben schneidet man sich dieselben aus der *feinsten*, von etwa eingemischtem feinen Sande, Thon oder Eisenoxydul ganz freien *Kreide*, die man in ihrer Axe so durchbohrt, daß sie auf die kleine Stange des Apparats bequem aufgesteckt werden können, die man dann in einem Platin- oder Thontiegel in einem gut ziehenden Windofen brennt. Sie behalten dabei ihre Form unverändert, und ihre Co-

häsion ist auch kaum vermindert. Die Länge der von mir angewandten Kalkcylinder betrug  $1\frac{1}{2}$ " , ihr Durchmesser einen halben Zoll. Ein solcher Cylinder kann immer wieder von Neuem gebraucht werden. Nur wenn die verstärkte Flamme längere Zeit hindurch (eine ganze Stunde) dieselbe Stelle trifft, so wird endlich eine kleine Vertiefung hineingebrannt, ob durch bloßes mechanisches Fortreißen der Kalktheilchen, oder durch Reduction des Kalks und nachheriges Verbrennen des Calciums, wage ich nicht zu entscheiden.

- 2) *Gebrannte Talkerde*. Sie wurde mit Tragant schleim zu einem Teige geknetet, und in einer angemessenen Form von Messing zu ähnlichen Cylindern wie der Kalk geformt. Auch mit Wassergas wurden solche Cylinder von gebrannter Talkerde bereitet.
- 3) *Zinkoxyd*. Ich erwartete eine große Wirkung, allein dasselbe ist nicht anwendbar, weil es sich sogleich reducirte und das Metall dann mit der lebhaftesten Flamme verbrannte.
- 4) *Die kleinen weißen Thoncylinder* aus Wedgwoods Pyrometer.
- 5) *Cylinder von Kreide*.

Chlorcalciumcylinder waren nicht anwendbar, weil sie sogleich geschmolzen würden.

I. *Flamme des Wasserstoffgases.*

1) *Kalkcylinder.*

Erster Versuch.	Wachslicht	11 $\frac{1}{2}$ "	Entfernung
	Kalkcylinder	12'	- -
Zweiter Versuch.	Wachslicht	14"	- -
	Kalkcylinder	10' 10"	- -

2) *Cylinder von gebrannter Talkerde.*

Erster Versuch.	Wachslicht	3'	- -
	Talkcylinder	12'	- -

Zweiter Versuch.	Wachslicht	3 ½'	Entfernung
	Talkcylinder	10' 10"	- -
3) <i>Wedgwoodscher Thoncylinder.</i>			
Erster Versuch.	Wachslicht	7'	- -
	Thoncylinder	12'	- -
Zweiter Versuch.	Wachslicht	7'	- -
	Thoncylinder	10' 10"	- -
4) <i>Kreidecylinder.</i>			
Erster Versuch.	Wachslicht	4'	- -
	Kreidecylinder	12'	- -
Zweiter Versuch.	Wachslicht	4' 4"	- -
	Kreidecylinder	10' 10"	- -

Der verschiedene Ausfall in diesen zwei Versuchsreihen rührte daher, dafs in der ersten Reihe die Röhre mit gröfserer Ausströmungsöffnung, in der zweiten die mit der kleineren angewandt worden war.

## II. *Flamme des Steinkohlengases.*

Das Gas war aus der besten Kennelkoble bereitet, brannte mit sehr glänzender Flamme, und war reich an ölerzeugendem Gase.

### 1) *Kalkcylinder.*

Erster Versuch.	(Feine Oeffnung.)		
	Wachslicht	3' 10"	Entfernung
	Kalkcylinder	9' 8"	- -
Zweiter Versuch.	(Größere Oeffnung des Ausströmungsrohrs.)		
	Wachslicht	2' 8"	Entfernung
	Kalkcylinder	11' 6"	- -

### 2) *Cylinder von gebrannter Kalkerde.*

Erster Versuch.	(Feine Oeffnung.)		
	Wachslicht	6'	- -
	Talkcylinder	9' 8"	- -
Zweiter Versuch.	(Größere Oeffnung.)		
	Wachslicht	5'	- -
	Talkcylinder	11' 6"	- -

III. *Flamme des Weingeistes.*

Eine kleine Weingeistlampe wurde so vorgerichtet, daß sie sich an den Ausströmungsapparat auf dem Klotze so anschloß, daß das aus der Röhre ausströmende Sauerstoffgas die durch dasselbe angefachte Weingeistflamme gerade gegen den Kalkcylinder trieb,

Erster Versuch.	Wachslicht	1' 2 $\frac{1}{4}$ "	Entfernung
	Kalkcylinder	9' 9"	- -

Zweiter Versuch.	Wachslicht	3'	- -
	Kalkcylinder	12'	- -

IV. Bei Anwendung von Schwefeläther auf dieselbe Weise, wobei jedoch mehr Sauerstoffgas verzehrt wurde, um das Maximum von Lichtintensität hervorzubringen, war das Verhältniß etwas günstiger:

Wachslicht	1' 1 $\frac{1}{2}$ "	Entfernung
Kalkcylinder	9' 9"	- -

Vergleicht man diese Versuche mit einander, so zeigt sich das Wasserstoffgas ohne Vergleich am günstigsten, um die größte Lichtverstärkung hervorzubringen, demnächst der Aether, diesem ganz nahe höchst rectificirter Weingeist (von welchem nach einem Versuche absoluter Alkohol sich kaum unterschied), und in einem merklichen Abstände das Steinkohlengas, und zwar nach folgenden Verhältnissen, da aus photometrischen Gründen die *Quadrate* jener Zahlen genommen werden müssen, die Lichtintensität des Wachslichtes als *Einheit* angenommen:

*Wasserstoffgasflamme* 153. *Aetherflamme* 76. *Weingeistflamme* 69. *Steinkohlenflamme* 19.

Diesen Versuchen zufolge erscheint die Verstärkung nicht so groß, als sie Drummond (a. a. O.) angiebt, der das Licht von einer Weingeistflamme durch den Kalk 57, ja sogar 83 Mal größer fand, als das einer guten Argand'schen Lampe, deren Lichtstärke, nach Rum-

ford's photometrischen Versuchen, wenigstens auf das 4fache des von mir gebrauchten Wachlichtes angeschlagen werden kann. Indessen ist die Lichtintensität des Kalkcylinders, verglichen mit derjenigen des Wachlichtes, viel grösser, als sie durch obige Zahlen angegeben ist, wenn man erwägt, dass selbst bei Anwendung der grösseren Ausströmungsöffnung die erleuchtete Fläche viel kleiner ist, als die Durchschnittsfläche des Wachlichtes. Ich schlage sie wohl nicht zu gering an, wenn ich sie vier Mal kleiner annehme. Demnach müssen obige Zahlen um das Vierfache vergrößert werden, um die Lichtintensitäten in den einzelnen, das Licht ausstrahlenden Punkten zu bestimmen.

Die Theorie der Lichtverstärkung durch den gebrannten Kalk, der in dieser Hinsicht so entschiedene Vorzüge vor allen andern bis jetzt geprüften Körpern hat, ist immer noch ein unaufgelöstes Problem in der Wissenschaft. Diese hat allerdings einen grossen Fortschritt gemacht, indem sie zwei wichtige Erfahrungsgesetze gewonnen hat, das eine durch Rumford, das andere vorzüglich durch Davy. Ersterer hat bekanntlich durch eine Reihe photometrischer Versuche (Gilb. Annalen, Bd. XXXVI S. 223) bewiesen, dass dieselbe Menge von Wärme um so mehr Licht erzeuge, je mehr sie *zusammengehalten*, je sorgfältiger ihre Zerstreung verhindert, je mehr also gleichsam ihre Spannung in einem gegebenen Raume erhöht wird. Dies ist auch neuerlich, durch Döbereiner's Erfahrung, über die außerordentliche Lichtintensität der Flamme, wenn ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in einem vollkommen trocknen starken Ballon zur Explosion gebracht wird, bestätigt worden (Beiträge zur physischen Chemie, drittes Heft, S. 1). Davy hat durch seine schöne Versuche über die Flamme (Gilb. Annalen, Bd. LVI S. 112 und 226) den Beweis geliefert, dass es vorzüglich die *Concurrenz* eines starren, das Licht reflectirenden Körpers



ist, wodurch Wärme zu Licht gesteigert wird. Es sind also gewisse Körper, welche, stark erhitzt, den Aether in starke Schwingungen versetzen. Dafs ein Cylinder von gebranntem Kalke sich zu solcher Verstärkung vorzüglich eignet, hat seinen Grund theils in seinem energischen Reflexionsvermögen, theils in seinem geringen Leitungsvermögen für Wärme, wodurch dann die von der Flamme unmittelbar getroffene Stelle zu einer hohen Temperatur steigen kann, theils in seiner geringen Capacität für Wärme, und seiner relativen Feuerbeständigkeit, so dafs keine Wärme durch Verdampfung latent gemacht werden kann. Würde man dem Cylinder von gebrannter Talkerde dieselbe Dichtigkeit geben können, so würde er sich wohl als ein eben so energischer Lichtverstärker zeigen.

Dafs das Wasserstoffgas so viel kräftiger wirkt, als das Steinkohlengas in dem Verhältnisse von 153 zu 19, würde nur begreiflich seyn, wenn man durch genaue Versuche nachweisen könnte, dafs beim vollständigen Verbrennen des ersteren in einem gleichen Raume mehr Wärme erzeugt wird, als beim vollständigen Verbrennen des letzteren. Nehmen wir einen Augenblick nur auf das leichtere Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas) in demselben Rücksicht, so enthält dasselbe bekanntlich unter einem Volum zwei Volume Wasserstoffgas, und sofern zum vollständigen Verbrennen desselben zwei Volume Sauerstoffgas erforderlich sind, so finden sich jene zwei Volume, wenn das Sauerstoffgas in diesem günstigsten Verhältnisse demselben zuströmt, zu 3 Volumen oder 1 Volumen zu anderthalb Volumen expandirt. Ganz derselbe Fall findet aber auch beim Verbrennen des Wasserstoffgases statt, das zu seiner vollständigen Verbrennung ein halbes Volumen Sauerstoffgas bedarf, und also gleichfalls zu dem anderthalbfachen Raume expandirt ist. Es verbrennt also für beide Gasarten in dem gleichen Raume gleich viel Wasserstoff, und für das Sumpfgas kommt noch

V. *Ueber die Construction des Thermometers;*  
*von F. Rudberg.*

(Schluss. S. Seite 39.)

Nachdem auf angegebene Weise der Siedpunkt beim Barometerstand  $h$  gefunden, und hieraus der Abstand desselben vom Frostpunkt für den Barometerstand  $0^{\circ},76$  berechnet worden ist, bleibt, sobald der innere Durchmesser der Röhre allenthalben gleich ist, nichts weiter übrig, als jenen Abstand in eine gewisse Anzahl, z. B. 100 gleiche Theile zu theilen. Da aber das Kaliber einer jeden Röhre, mit höchst seltenen Ausnahmen, ungleich ist an verschiedenen Stellen, so muß über seine Veränderungen eine genaue Untersuchung angestellt werden, damit man das ganze Volum der Röhre zwischen 0 und 100 in 100 gleiche Volumtheile theilen könne. Es sind hiezu verschiedene Methoden angegeben, unter denen besonders die von Gay-Lussac, Bessel, Hällström und Egen genannt zu werden verdienen.

Gay-Lussac schrieb vor, eine möglichst kurze Quecksilbersäule in der Röhre entlang zu verschieben, und zwar so, daß das hintere Ende derselben, nach der Verschiebung, immer an die Stelle komme, wo früher das vordere stand, dann endlich jede Stellung durch einen Diamantstrich auf der Röhre zu bezeichnen. Hiedurch erhält man also die Röhre getheilt in eine gewisse Anzahl gleicher Volume, deren Werthe in Bezug auf das ganze Volum zwischen 0 und 100 man später durch Interpolation bestimmt und die man endlich in kleinere theilt. Diese Methode setzt die Möglichkeit voraus, daß man eine kleine Säule von z. B.  $5^{\circ}$  oder  $10^{\circ}$  verschieben könne, was sich indess, wenn die Röhre etwas eng ist, nicht bewerkstelligen läßt. Sie besitzt überdies den

bedeutenden Mangel, daß man den Gradwerth der gebrauchten kleinen Quecksilbersäule nur bestimmen kann 1) durch das Vielfache derselben, welche dem ganzen Volume zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  am nächsten kommt, und 2) durch die Quantität, um welche dieses Vielfache größer oder kleiner als das genannte Volum ist. Bei jeder Verschiebung wird nämlich ein Fehler begangen, dadurch, daß die Säule nicht vollkommen genau eingestellt werden kann, und dieser Fehler wird möglicherweise so oft vergrößert als Verschiebungen gemacht worden sind; dadurch kann denn also die ver- $n$ -fache Säule endlich ein merkbar größeres oder kleineres Volum zeigen, als das  $n$ -fache ihres Volums wirklich beträgt. Ueberdies entsteht, selbst wenn die Säule jedesmal genau eingestellt werden könnte, dennoch ein Fehler, sobald die Säule nicht so kurz ist, daß auf ihre Länge die Röhre als cylindrisch angesehen werden kann, was doch selten der Fall ist, weil die Säule gewöhnlich lange zuvor aufhört verschiebbar zu seyn. Denn wenn der Gradwerth der Säule  $=x$ , und sie  $n$ mal in 100 enthalten ist, bis auf einen Gradwerth  $=\gamma$ , so daß:

$$100 = nx \pm \gamma,$$

ferner  $x$  eine Länge  $=l$  und  $\gamma$  eine von  $\lambda$  besitzt, so muß man, um  $x$  bestimmen zu können, nothwendig annehmen, daß:

$$x : \gamma = l : \lambda,$$

woraus:

$$x = \frac{100}{n \pm \frac{\lambda}{\gamma}}.$$

Da nun aber, wegen der Unmöglichkeit, eine sehr kurze Säule in einer sehr feinen Röhre (und nur eine solche darf zu genaueren Thermometern angewandt werden) zu verschieben,  $x$  einen bedeutenden Werth erhält, so kann die Proportionalität zwischen der Grad-Anzahl und der Länge innerhalb dieses Gradwerthes von  $x$  im

Allgemeinen nicht stattfinden. Deshalb ist auch Gay-Lussac's Methode in den meisten Fällen wenig zuverlässig, und folglich nicht anwendbar.

Die Methoden der drei anderen genannten Physiker sind eigentlich keine directen Kalibrirungsmethoden, sondern mehr Correctionsmethoden, durch die man den Fehler bei jedem Grad an einem bereits fertigen Thermometer auffindet. Obgleich dies im Ganzen sicher auf dasselbe hinausläuft, so giebt dies ihnen doch einen andern Charakter. Unter diesen, welche in der Hauptsache analog sind, und nur in der grösseren oder geringeren Zuverlässigkeit, mit welcher der wirkliche Gradwerth der abgetrennten Säulen bestimmt wird, verschieden sind, zeichnet sich die von Hällström <sup>1)</sup> durch ihre Einfachheit, und, in gewissen Fällen, leichte Anwendbarkeit aus, weshalb ich sie hier zuerst anführen will. Bessel's Methode <sup>2)</sup> hat unstreitig den Vorzug der grösseren Sicherheit in Bestimmung des Gradwerthes der Säulen, aber sie wird, streng ausgeführt, viel weitläufiger. Egen's Verfahren <sup>3)</sup> ist fast identisch mit diesem.

Hällström's Methode besteht in Folgendem. Angenommen, es sey  $a$  eine genau  $n$  Mal in 100 enthaltene Zahl von Graden der Skale, es werde eine Säule, welche beinahe  $a$  einnimmt, und deren wahrer Gradwerth  $=x$  ist, abgetrennt, es seyen  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  u. s. w. die Unterschiede zwischen  $a$  und  $x$ , die auf der Skale abgelesen werden, wenn die Säule mit einem Ende auf den Anfang einer jeden gleich grossen Zahl  $a$  von Graden eingestellt wird, und endlich seyen  $a'$ ,  $a''$  u. s. w. die Grad-

1) *Anmärkningur angående termometerns färfardigande och bruk. Acad. Dissert. Åbo den 25. Juni 1823.*

2) *Astronomische Beobachtungen in Königsberg, von Bessel. Siebente Abtheil. S. IX. (Annal. Bd. VI S. 287.)*

3) *Annal. d. Physik von Poggendorff, Bd. XI S. 276. 335. 517.*

werthe der auf einander folgenden gleich langen Grad-Anzahl  $a$  auf der Skale, so ist offenbar:

$$\begin{aligned}x &= a' + \varepsilon' \\x &= a'' + \varepsilon'' \\&\dots\dots\dots \\x &= a^{(n)} + \varepsilon^{(n)},\end{aligned}$$

und daraus:

$$x = \frac{100}{n} + \frac{1}{n} \left\{ \varepsilon' + \varepsilon'' + \dots + \varepsilon^{(n)} \right\}.$$

Nachdem  $x$  solchergestalt gefunden ist, werden  $a'$ ,  $a'' \dots$  leicht erhalten.

Gewiss erhält man hiedurch die Gradwerthe der einander folgenden gleich großen Längen  $a$  mit einiger Sicherheit, sobald die Röhre nicht besonders ungleich ist, und  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon'' \dots$  kleine Größen sind. Wenn dies aber nicht der Fall ist, kann die Methode zu fehlerhaften Resultanten führen, weil  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon'' \dots$  in der That nicht den Gradwerth besitzen, sobald die Röhre bedeutender ungleich ist, als es nach Ablesung an der in gleich lange Theile getheilten Skale der Fall zu seyn scheint. So z. B. kann  $\frac{1}{2}$  Längengrad bei  $20^\circ$  wirklich  $= 0,5$  oder  $\frac{1}{2}$  vom ganzen Volum zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  seyn, bei  $60^\circ$  vielleicht aber nur  $0,46$  oder  $\frac{1}{218}$ . Dies bedeutet zwar wenig bei der Bestimmung des Gradwerthes einer jeden einzelnen Grادلänge  $a$ , obwohl es hiebei auch von Einfluss ist, wie man aus dem Ausdruck für den Werth von  $x$  ersieht; allein es bedeutet viel bei Bestimmung des Gradwerthes von mehren solcher addirten Grادلängen. Man hat z. B. für den Gradwerth der drei ersten  $a$  oder:

$$\begin{aligned}a' + a'' + a''' &= 3x - (\varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''') \\&= \frac{300}{n} - \frac{n-3}{n} (\varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''') \\&\quad + \frac{3}{n} (\varepsilon^{IV} + \varepsilon^V + \dots + \varepsilon^{(n)}),\end{aligned}$$

und daraus erhellt, dass der Fehler desto bedeutender

wird, je mehr eine grössere Anzahl von  $s'$ ,  $s''$ ... im wirklichen Gradwerth abweicht von dem an der Skale abgelesenen. Man könnte zwar glauben, der Fehler würde vermindert, wenn man die Länge der Säule so abpaßte, daß  $s'$ ,  $s''$ ... insgesamt sehr klein blieben; allein dies ist nur möglich, wenn die Röhre sehr nahe cylindrisch ist, denn im entgegengesetzten Fall werden die Werthe von  $s'$ ,  $s''$ ... immer bedeutend ungleich unter einander.

Nachdem hiedurch die Gradwerthe  $a'$ ,  $a''$ ... der auf einander folgenden gleich grossen Skalenlängen  $a$  gefunden sind, erhält man den Gradwerth einer geringeren Gradanzahl  $b$  auf der Skale dadurch, daß man eine Säule abtrennt, welche um  $b$  Längengrade kürzer ist als  $a$ . Offenbar können, nach demselben Princip, alle Skalenlängen  $= b$  hinsichtlich ihres Gradwerthes bestimmt werden, sofern man es nur so einrichtet, daß  $b$  ein Submultipum von 100 ist. So z. B. wurde bei der Kalibrirung eines Thermometers, welche Hällström in seiner oben genannten Arbeit anführt, erstlich eine Säule von ungefähr  $20^\circ$  abgetrennt, und dann eine von etwa  $15^\circ$ , wodurch dann der Gradwerth von jedem fünften Grade erhalten würde.

Es ist nicht zu läugnen, daß diese Methode, außer dem Vorzug, daß dabei ein schon fertiges Thermometer angewandt werden kann, auch den besitzt, daß die Anwendung derselben nicht viel Zeit erfordert, da man nur zwei Säulen abzutrennen braucht. Aus diesem Grunde ist sie auch anzurathen, wenn die Röhre einigermaßen gleichförmig ist und keine große Genauigkeit erfordert wird. Soll dagegen das Thermometer mit aller möglichen Genauigkeit verfertigt werden, so halte ich diese Methode, aus dem eben angeführten Grunde, für unbrauchbar, zumal man, um ein, zu feineren Wärmebestimmungen zuverlässiges Thermometer zu erhalten, nothwendig suchen muß, jedes der Elemente (Lage des

Frost- und Siedpunkts, so wie Ungleichheit des Kalibers) mit einer größeren Genauigkeit zu bestimmen, als man mit dem Instrument bei seinem Gebrauch erreichen will. Verlangt man z. B., die Angaben des Thermometers sollen bis auf  $\frac{1}{10}$  Grad sicher seyn, so ist es nicht genug, jedes der drei Elemente bis auf  $\frac{1}{300}$  sicher zu haben, sondern man muß den möglichen Fehler bei ihnen noch weiter und wo möglich bis über  $\frac{1}{100}$  Grad reduciren, damit diese Fehler, im Fall sie sich addiren, in den Angaben des Thermometers keine Unsicherheit von  $\frac{1}{10}$  Grad verursachen.

Die Methode, welche ich schon 1829 auffand und anfangs 1830 zur Kalibrirung meiner beiden Normalthermometer anwandte, beruht auf einem ganz andern Princip, als dem der beiden zuvor genannten Methoden; es kann immer, selbst bei den feinsten Röhren angewandt werden, so lange sich in diesen noch eine Säule, welche  $\frac{1}{3}$  vom ganzen Volum zwischen 0 und 100 ausmacht, verschieben läßt. Durch diese Methode kann das Volum getheilt werden, entweder in:

2, 3, 6, 12, 24, 48 u. s. w.

oder in:

2, 4, 8, 16, 32, 64 u. s. w.

gleich große Theile, ohne daß hiezu nothwendig die Möglichkeit vorausgesetzt wird, andere Säulen zu verschieben, als entweder:

$\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{5}{12}$ ,  $\frac{11}{24}$ ,  $\frac{23}{48}$  u. s. w.

oder:

$\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{8}$ ,  $\frac{7}{16}$ ,  $\frac{15}{32}$ ,  $\frac{31}{64}$  u. s. w.,

von welchen, wenn man die erstere Reihe wählt, keine Säule kleiner zu seyn braucht als  $\frac{1}{3}$ , und, wenn man die letztere wählt, keine kleiner als  $\frac{1}{4}$ .

Außer der *größeren Sicherheit*, welche diese Methode gegen die frühere besitzt, hat sie den Vortheil der Anwendbarkeit bei sehr feinen Röhren, welche allein für Thermometer, die zu genauen Temperaturbestimmun-

gen dienen sollen, brauchbar sind; denn bei ihnen kann man die Thermometerkugel klein nehmen, was nothwendig ist, damit das Thermometer die Empfindlichkeit bekomme, die in allen Fällen, wo die Temperatur sich in kurzer Zeit bedeutend verändert, erfordert wird, wenn die Beobachtungen sicher werden sollen.

Ich will nun im Allgemeinen zeigen, wie man diese Methode anzuwenden habe, und will dazu die erste Reihe wählen. Das Verfahren, im Fall man die letztere nimmt, wird ganz analog.

1) Eine Säule abgetrennt, welche nahe  $=\frac{1}{2}$ .

Hiedurch bestimmt man leicht  $\frac{1}{2}$  oder  $50^\circ$ . Man denke sich die Röhre neben einer fein getheilten Skale befestigt, und den Nullpunkt des Thermometers mit dem Nullpunkt der Skale zusammenfallend. Stellt man nun die Säule mit dem einen Ende auf  $0^\circ$ , so zeigt das andere eine Anzahl Längentheile  $=n'$ , und wenn hierauf das letztere auf 100 gestellt wird, so steht das erstere auf eine Anzahl  $=n''$ . Ist  $n'' > n'$ , so ist die Säule offenbar kürzer als  $\frac{1}{2}$ , und so umgekehrt. Jedenfalls, wenn  $n'' - n' = \lambda$  eine kleine Länge und  $x$  die wahre Gradzahl ist, wird:

$$x = 50^\circ \pm \frac{1}{2}\lambda,$$

oder, was dasselbe ist,  $50^\circ$  liegt bei  $\frac{n'' + n'}{2}$ . Offenbar ist diese Methode nicht mathematisch richtig, sobald die Röhre ungleiches Kaliber hat; allein sie nähert sich dieser Richtigkeit in dem Maasse, wie  $n'$  sich der Gleichheit mit  $n''$  nähert. Weiterhin werde ich ein Verfahren angeben, wodurch man  $n'' - n'$  so klein machen kann, daß der übrigbleibende Fehler von keiner Bedeutung ist.

2) Eine Säule abgetrennt, welche sehr nahe  $=\frac{1}{2}$ .

Mittelst dieser allein kann das Volum zwischen 0 und 100 in sechs gleich große Theile getheilt werden.



Die Gradwerthe derselben erhält man auf folgende Weise: die Säule wird mit einem Ende auf 0 gestellt, wodurch dann das andere eine Längenzahl  $=n'$  zeigt. Hierauf wird das erstere Ende genau auf  $n'$  gestellt; das zweite wird dann auf der Zahl  $n''$  der Skale stehen. Diese Operationen will ich, der Kürze halber, in's künftige die Verdopplung der auf Null eingestellten Säule nennen. Sodann wird das vordere Ende der Säule auf  $100^\circ$  gestellt, wodurch das hintere auf  $n'''$  zu stehen kommt. Wäre nun  $n'''=n''$ , so würde der Gradwerth der Säule offenbar genau  $=\frac{1}{2}$  des ganzen Volums seyn. Ist dies nicht der Fall, sondern, wie fast immer,  $n'''-n''=\lambda$ , so ist, wenn  $\lambda$  sehr klein:

$$2x \pm \lambda = 100^\circ - x$$

oder:

$$x = 33^\circ \frac{1}{3} \mp \frac{1}{3} \lambda,$$

folglich:

$$\frac{1}{3} \text{ oder } 33^\circ \frac{1}{3} \text{ bei: } n' \pm \frac{1}{3} \lambda$$

und:

$$\frac{2}{3} \text{ oder } 66^\circ \frac{2}{3} \text{ bei: } n'' \mp \frac{1}{3} \lambda$$

Außer dieser Bestimmung kann noch eine, als Controle, erhalten werden, dadurch, daß man die Säule, nach Einstellung auf 100, verdoppelt, und sodann auf 0 einstellt.

Mit dieser Säule können ferner die noch übrigen Sechstel oder  $\frac{1}{6}$  und  $\frac{5}{6}$  leicht bestimmt werden, wenn man die Säule auf  $50^\circ$  einstellt, erstlich gegen  $0^\circ$  und dann gegen  $100^\circ$  hingewandt. Denn wenn sie im ersten Fall auf  $n^{IV}$  zeigt und im letzten auf  $n^V$ , so wird:

$$\frac{1}{6} \text{ oder } 16^\circ \frac{2}{3} \text{ bei: } n^{IV} \mp \frac{1}{6} \lambda$$

und:

$$\frac{5}{6} \text{ oder } 83^\circ \frac{1}{6} \text{ bei: } n^V \pm \frac{1}{6} \lambda.$$

3) Eine Säule abgetrennt, welche nahe  $=\frac{1}{12}$ .

Verdoppelt man diese, nach Einstellung auf Null, so findet man an der Skale, wie viele Theile in den vorher be-

stimmen  $\frac{1}{2}$  enthalten oder überschüssig sind. Ist z. B. die Anzahl dieser  $=\lambda$ , so ist:

$$2x \pm \lambda = 83^\circ \frac{1}{2}$$

oder:

$$x = 41^\circ \frac{2}{3} \mp \frac{1}{2}\lambda.$$

Der Werth von  $x$  kann auch bestimmt werden, wenn die Verdopplung von  $100^\circ$  aus geschieht.

Hieraus erhält man nach Einstellung auf  $0^\circ \dots \frac{5}{12}$

$$- \frac{1}{6} \dots \frac{7}{12}$$

$$- \frac{1}{3} \dots \frac{9}{12}$$

$$- \frac{1}{2} \dots \frac{11}{12} \text{ od. } \frac{1}{12}$$

so daß alle Zwölftel des Volums hiedurch bekannt sind.

4) Eine Säule abgetrennt, welche möglichst genau entweder gleich  $\frac{11}{24}$ ,  $\frac{9}{24}$  oder  $\frac{7}{24}$ .

Es ist gleichgültig, welche von diesen Längen man wählt, denn sie alle drei können zur Auffindung der übrigen ungeraden Vierundzwanzigstel gebraucht werden. Um die Gradwerthe der Säule zu bestimmen, braucht man sie, nach Einstellung auf 0, nur zu verdoppeln; dann findet man, wie viel deren doppeltes Volum von dem bekannten  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{9}{12}$  oder  $\frac{7}{12}$  abweicht. Die Wahl hierbei beruht hauptsächlich auf der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher man eine kleine Säule verschieben kann, obwohl die Anzahl der Wege, auf welchen man den Gradwerth finden kann, ungleich ist für diese drei Säulen. Aus diesem Grunde, wenn es sonst die Verschiebbarkeit erlaubt, kann  $\frac{7}{12}$  den Vorzug verdienen. Dieser Bruch kann natürlich auf 6 Weisen bestimmt werden, durch Verdopplung von 0,  $\frac{1}{12}$ ,  $\frac{2}{12}$ ,  $\frac{3}{12}$ ,  $\frac{4}{12}$  und  $\frac{5}{12}$  aus. Dagegen kann  $\frac{9}{12}$  nur auf 4 Weisen erhalten werden, nämlich von 0,  $\frac{1}{12}$ ,  $\frac{2}{12}$  und  $\frac{3}{12}$  aus; endlich ist  $\frac{1}{2}$  nur auf zweierlei Art zu erlangen, von 0 und von 100 aus.

Auf welche Weise man indess auch das ganze Vo-

lum in 24 gleich grofse Theile theilen möge, so ist doch jeder immer  $=4^{\circ} \frac{1}{4}$ .

Sollte man hiebei bemerken, dafs zwei nahe liegende  $\frac{1}{4}$  des Volums bedeutend in Länge verschieden wären, so ist es nothwendig, eine Säule von einer der folgenden Längen:  $\frac{2}{8}$ ,  $\frac{3}{8}$ ,  $\frac{4}{8}$  . . .  $\frac{1}{8}$  oder  $\frac{2}{8}$  abzutrennen, und mit dieser auf analoge Weise zu verfahren. Indefs wird diefs, wenn man zuvor die Röhre zum Thermometer einigermaßen auswählt, selten oder niemals nöthig seyn.

Diese Reihe von Säulenlängen ist die zweckmäfsigste für die feinste Röhre, bei welcher indefs der Fall eintreten kann, dafs sich ein Viertel des Volums nicht ohne sehr grofse Schwierigkeit verschieben läfst.

Kann dagegen ein solches Viertel ohne Umstände bewegt werden, d. h. kann es durch blofses Neigen der Röhre verschoben werden, ohne dafs man dieser kleine Stöße mitzuthemen braucht, weil, wenn dieses erforderlich, eine feinere Einstellung unmöglich ist, so hat man Grund, der letzteren Reihe den Vorzug zu geben, weil man durch sie das ganze Volum in 32 gleich grofse Theile theilen kann, von denen also jeder  $=3^{\circ} \frac{1}{4}$  ist.

Es ist hiebei wohl überflüssig zu erwähnen, dafs man zur ferneren Controle mehre Säulen von ungefähr derselben Länge abzutrennen habe, um mehre Bestimmungen über die Lage der gesuchten Punkte zu erhalten, und dafs man dann das Mittel aus diesen nehmen müsse. Die Unterschiede zwischen diesen einzelnen Bestimmungen können nur davon herrühren, dafs ein und derselbe kleine Längenunterschied  $\lambda$  an verschiedenen Stellen der Röhre einen ungleichen Gradwerth besitzt, und dafs bei dieser Methode vielleicht zwei oder mehre der hieraus entspringenden Fehler addirt werden; sie lassen sich daher immer beliebig verkleinern, weil man die Säule, wenn sie sich beim ersten Versuch zu lang oder zu kurz erweisen sollte, durch die von mir angewandte Abtrennungs-

weise mit Sicherheit um ein solches Stück verkürzen oder verlängern kann, daß sie, nach der Verdopplung, äußerst wenig von der erforderlichen Länge abweicht. Einleuchtend ist übrigens, daß bei den Einstellungen die größte Sorgfalt angewandt werden muß, damit dabei kein Fehler von Bedeutung begangen werde.

Ich will nun zu den Einzelheiten anderer Kalibrirungsmethoden übergehen.

Hiezu habe ich mich immer des in Fig. 7. Taf. I abgebildeten Instruments bedient. *AB* ist ein etwa 18 Decimalzoll langes Lineal von Messing; auf diesem sind zwei Messingleisten *AG* und *EF* festgeschraubt, zwischen welchen der Schieber *mn* hin- und herbewegt, und mit demselben das darauf befestigte Mikroskop *M* auf jede beliebige Stelle der Skale gebracht werden kann. Mitten auf der Leiste *EF* ist ein Streifen feinen Silbers eingelegt, und so fein graduirt, daß jeder Decimalzoll 198 Theile oder eine gleiche Anzahl, wie die zuvor beschriebene und beim Frostpunkt gebrauchte Silberschiene enthält. Die ganze Theilung enthält 3030 solcher Theile. Das Thermometer wird mittelst der Bügel *pq* und *rs* festgeschraubt, mitten auf der Theilung, die durch die Glasröhre hin zugleich mit dem Ende der Quecksilbersäule mit dem Mikroskop gesehen werden kann. Das Mikroskop ist das zuvor beschriebene.

Zur Abtrennung einer Säule bediene ich mich des gewöhnlichen Verfahrens, erhitze nämlich die Stelle der Röhre, wo die Abtrennung geschehen soll, so stark in der Flamme eines Lichts oder einer Weingeistlampe, daß ein kleiner Antheil Quecksilber in Gas verwandelt wird. Findet man bei Prüfung, daß die so erhaltene Säule, wie es meistens der Fall ist, nicht die erforderliche Länge besitzt, so schraubt man desungeachtet die Thermometerröhre auf dem Kalibrirungs-Instrument fest, und, nachdem man sich gemerkt, wie viele Theile oder Striche auf

der Skale sie länger oder kürzer gemacht werden muß, führt man sie mit der größten Vorsicht gegen das Ende der übrigen Quecksilbersäule, wobei es, mit höchst seltenen Ausnahmen, geschieht, daß sie nicht vollkommen mit dieser zusammenfließt, sondern einen Zwischenraum an der Berührungsfläche zurückläßt. Dieser Zwischenraum bleibt unverändert an derselben Stelle der Röhre, wovon man sich mittelst des Mikroskops leicht überzeugen kann. Man sieht nun nach, über welchem Strich der Skale das obere Ende der Säule steht, und verschiebt das Mikroskop um so viele Striche, als die Säule verlängert oder verkürzt werden soll. Soll sie nun verkürzt werden, so braucht man nur die Kugel mit etwas in Weingeist getunkter Baumwolle zu befeuchten; bei der erfolgenden Abkühlung geht dann das Quecksilber unter dem oben genannten Zwischenraum hinweg, ohne daß dieser mit folgt, sobald nur das Instrument ganz ruhig liegt. Im Augenblick, da das obere Ende der Säule sich in dem Mikroskop mitten über dem eingestellten Strich zeigt, giebt man dem Instrument eine rasche, aber kleine Neigung, so daß die Kugel in die Höhe kommt; dadurch trennt sich die Säule wieder ab und besitzt sehr nahe die gewünschte Länge. Auf eine ganz analoge Weise wird verfahren, wenn die abgetrennte Säule verlängert werden soll, nur mit dem Unterschied, daß man die Kugel langsam erwärmt, entweder zwischen den Fingern oder mit einem andern warmen Körper. Nach einiger Uebung kann man es hierin so weit bringen, daß man die Säule mit ziemlicher Sicherheit bis auf 2 oder 3 Striche von der erforderlichen Länge erhält.

Mit der so erhaltenen Säule werden nun die Beobachtungen angestellt. Wenn es sich um eine große Genauigkeit handelt, muß man hierbei immer darauf sehen, daß die Säule nicht durch die Wärme des Körpers irgend bedeutend erwärmt wird, denn dies kann leicht

eine Verlängerung von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Strich verursachen. Wenn nämlich die Länge der Säule bei der Temperatur  $t$  ist  $=l$  und bei  $T$  ist  $=x$ , so hat man:

$$x = l \left( 1 + \frac{T-t}{5550} \right).$$

Angenommen es sey  $l=500$  Strich, so wird

$$x = 5000 + \frac{T-t}{11},$$

und wenn  $T-t=5^\circ$ , erhält man  $x=500,46$  Strich. Diesem Einfluß kann man auf mehrfache Weise durch Vorsicht verhüten, aber man darf ihn nicht vernachlässigen, besonders wenn die Säule eine etwas bedeutende Länge besitzt.

Als Beispiel dieser Kalibrirmethode werde ich hier die Beobachtungen an einem meiner Normalthermometer aus dem Jahre 1830 anführen. Der Abstand zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  betrug bei ihm 1279,86 oder 1280 Striche auf der Kalibrirskale, und auf den Nullpunkt dieser Skale war immer der Nullpunkt des Thermometers eingestellt.

*A.* Bestimmung vom halben Volum oder  $50^\circ$ .

1) Eine Säule eingestellt

auf  $0^\circ$  zeigte: 641<sup>s</sup>,5

- 1280<sup>s</sup> - 641,0

Unterschied  $=0^\circ,5$ , also  $50^\circ$  bei 641<sup>s</sup>,25.

2) Eine zweite Säule eingestellt

auf  $0^\circ$  zeigte: 636<sup>s</sup>,5

- 1280<sup>s</sup> - 646,25

Unterschied  $=9^\circ,75$ , also  $50^\circ$  bei 641<sup>s</sup>,37.

3) Eine dritte Säule eingestellt

auf  $0^\circ$  zeigte: 649<sup>s</sup>,0

- 1280<sup>s</sup> - 633,5

Unterschied  $=15^\circ,5$ , also  $50^\circ$  bei 641<sup>s</sup>,25

Mittel 641<sup>s</sup>,29.

## B. Bestimmung von Sechsteln des Volums.

1) Eine Säule <sup>1)</sup> eingestellt  
 auf 0° zeigte: 426<sup>s</sup>,5  
 - 426,5 - 855,66  
 - 1280,0 - 855,50

Unterschied = 0,16.

Da also die Säule nur 0<sup>s</sup>,05 zu lang war, erhält man hieraus  $33\frac{1}{2}$  b. 426,45 u.  $66\frac{1}{2}$  b. 855,55.

2) Eine andere Säule eingestellt  
 auf 0° zeigte: 431<sup>s</sup>,25  
 - 431,25 - 865,00  
 - 1280,0 - 850,75

Unterschied = 14<sup>s</sup>,25.

Da die Säule 4<sup>s</sup>,75 zu lang war, ist also  $33\frac{1}{2}$  b. 426,50 u.  $66\frac{1}{2}$  b. 855,50.

3) Eine Säule eingestellt  
 auf 0° zeigte: 421<sup>s</sup>,33  
 - 421,33 - 845,50  
 - 1280,0 - 860,50

Unterschied = 15<sup>s</sup>,00.

also, da die Säule um 5<sup>s</sup>,0 zu kurz war  $33\frac{1}{2}$  b. 426<sup>s</sup>,33 u.  $66\frac{1}{2}$  b. 855,50.

4) Eine Säule eingestellt  
 auf 0° zeigte 428<sup>s</sup>,5  
 - 428,5 - 859,5  
 - 1280,0 - 853,5

Unterschied = 6<sup>s</sup>,0,

mithin, da die Säule 2,0 zu lang war  $33\frac{1}{2}$  b. 426<sup>s</sup>,50 u.  $66\frac{1}{2}$  b. 855<sup>s</sup>,50

Mittel  $33\frac{1}{2}$  b. 426<sup>s</sup>,45 u.  $66\frac{1}{2}$  b. 855<sup>s</sup>,51.

Durch die zweite der obigen Säulen wurden auch  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{2}{3}$  des Volums erhalten, als die Einstellung auf 50° geschah.

Die Säule (1), eingestellt auf 50°, zeigte auf einer Seite 1069<sup>s</sup>,25 auf der andern Seite 213,75 woraus, da die kleine Größe 0<sup>s</sup>,05, um welche die Säule zu lang war, aufser Acht gelassen werden kann,  $16\frac{1}{2}$  b. 213<sup>s</sup>,75 u.  $83\frac{1}{2}$  b. 1069<sup>s</sup>,25.

1) Für diesen Zweck wurde eine Säule abgetrennt, welche  $\frac{1}{2}$  des Volums zwischen 0° und 100° ausmachte.

Die Säule (2), eingestellt auf

50°, zeigte

auf der einen Seite 1071°,25

- - andern Säule 211°,75

woraus, da die Säule 1°,0 zu

lang war

16°  $\frac{1}{2}$  b. 213°,75 u. 83°  $\frac{1}{2}$  b. 1069°,25

Mittel 16°  $\frac{1}{2}$  b. 213°,75 u. 83°  $\frac{1}{2}$  b. 1069°,25.

### C. Bestimmung der Zwölftel des Volums.

Hiezu wurden zwei Säulen abgetrennt, welche sehr nahe  $\frac{1}{12}$  des ganzen Volums einnahmen.

1) Eine Säule eingestellt

auf 0° zeigte: 526°,66

- 526°,66 - 1055°,50

allein, nach d. Vor-

stehenden, war  $\frac{5}{8}$

oder  $\frac{10}{12}$  bei 1069°,25

Unterschied = 13°,75

woraus, da die Säule 6°,87 zu

kurz war

$\frac{5}{12}$  oder 41°  $\frac{1}{2}$  bei 533°,53.

2) Eine andere Säule eingestellt

auf 0°, zeigte: 533°,50

- 533°,5 - 1069°,25

aber  $\frac{10}{12}$  bei 1069°,25

Unterschied = 0°,00.

also

533°,50.

Da die letztere Säule genau die erforderliche Länge besaß, so wurde sie auch gebraucht, um die Lage der übrigen oder ungeraden Zwölftel zu bestimmen. Die Resultate hievon enthält die folgende Tafel zugleich mit allen andern Zwölfteln:



Zwölf- tel.	Striche der Skale.	Längenunter- schied.	Zwölf- tel.	Striche der Skale.	Längenun- terschied.
0	0	0	7	748,50	107,25
1	107,25	107,25	8	855,50	107,00
2	213,75	106,50	9	962,25	106,75
3	320,50	106,75	10	1069,25	107,00
4	426,50	106,00	11	1174,75	105,50
5	533,50	107,00	12	1280,00	105,25
6	641,25	107,75			

Ogleich diese Bestimmungen zuverlässig seyn mus-  
ten, so hielt ich es doch nicht für unpassend, sie weiter  
zu cotroliren. Diefs geschah mit einer Säule, welche  
sehr nahe  $\frac{3}{4}$  oder  $25^\circ$  einnahm, und noch, wiewohl nicht  
ohne Schwierigkeit, verschoben werden konnte. Zur Be-  
stimmung ihres wahren Gradwerths gebrauchte ich die  
Mitte oder  $50^\circ$ , als sicher bekannt.

Eingestellt auf  $0^\circ$  zeigte sie  $320^\circ,0$

- -  $320$  - -  $640,66$

woraus  $2x = +0^\circ,59$

Eingestellt auf  $280$  zeigte sie  $962^\circ,9$

- -  $962,9$  - -  $642,0$

woraus  $2x = +0^\circ,75$

folglich war, im Mittel, die Säule um  $0^\circ,33$  zu kurz.

Hieraus erhält man direct sogleich

$\frac{3}{4}$  bei  $320^\circ,33$

und

$\frac{9}{12}$  -  $962,57$

ferner eingestellt

auf  $855^\circ,5$  zeigte sie  $533^\circ,83$ , also

$\frac{5}{12}$  -  $533,50$

-  $855,5$  - -  $1174,63$  - -

$\frac{11}{12}$  -  $1174,96$

-  $426,5$  - -  $107,50$  - -

$\frac{1}{12}$  -  $107,17$

-  $426,5$  - -  $748,25$  - -

$\frac{7}{12}$  -  $748,58$

-  $748,5$  - -  $1069,00$  - -

$\frac{10}{12}$  -  $1069,33$

-  $533,5$  - -  $214,00$  - -

$\frac{2}{12}$  -  $213,67$

Diefs stimmt mit den in der obigen Tafel enthaltenen  
Werthen so nahe überein als man nur wünschen kann,  
da der größte Unterschied nicht mehr als  $0^\circ,32$  oder un-  
gefähr  $\frac{1}{15}$  Grad beträgt.

## D. Bestimmung der Vierundzwanzigstel des Volums.

Nach dem zuvor Gesagten kann man hierzu anwenden entweder  $\frac{7}{24}$ ,  $\frac{9}{24}$  oder  $\frac{11}{24}$ . Die von mir angewandte Säule war etwa  $\frac{11}{24}$ .

Eingestellt auf 0° zeigte sie 584,66  
 - - 584,66 - - 1169,42  
 aber  $\frac{11}{24}$  oder  $\frac{23}{24}$  war 1174,86

Unterschied 5,44

oder  $x = + 2,72$

Eingestellt auf 1280° zeigte sie 698,0  
 - - 698,0 - - 113,0  
 aber  $\frac{11}{24}$  oder  $\frac{23}{24}$  war 107,21

Unterschied 5,79.

oder  $x = + 2,89$

wonach also die Säule, im Mittel, 2,81 zu kurz ist.

Direct hat man also  $\frac{11}{24}$  bei 587,47  
 und  $\frac{13}{24}$  - 695,19

Eingestellt

auf 1174,90 zeigte sie	590,33, <del>also</del>	$\frac{11}{24}$ -	587,52
- 107,25 - -	692,25 -	$\frac{13}{24}$ -	695,06
- 213,75 - -	799,00 -	$\frac{15}{24}$ -	801,51
- 320,40 - -	906,40 -	$\frac{17}{24}$ -	909,21
- 426,50 - -	1013,16 -	$\frac{19}{24}$ -	1015,97
- 533,50 - -	1119,50 -	$\frac{21}{24}$ -	1122,31
- 641,25 - -	1224,75 -	$\frac{23}{24}$ -	1227,56
- 1069,25 - -	482,75 -	$\frac{9}{24}$ -	479,94
- 962,45 - -	376,20 -	$\frac{7}{24}$ -	373,39
- 855,50 - -	269,80 -	$\frac{5}{24}$ -	267,00
- 748,50 - -	163,16 -	$\frac{3}{24}$ -	160,35
- 641,25 - -	56,25 -	$\frac{1}{24}$ -	53,44

Stellt man nun alle Resultate zusammen, so erhält man folgende Tafel:

Vierundwanzigstel			Lage auf der Skale, wäre die Röhre genau cylindrisch gewesen.	Unterschied zwischen dieser und der wirklichen Lage.
No.	wirkliche Lage auf der Skale.	Länge eines jeden.		
0	0°,00			
1	53,44	53,44	53°,33	+0°,11
2	107,21	53,77	106,67	+0,54
3	160,35	53,14	160,00	+0,35
4	213,75	53,40	213,33	+0,42
5	267,00	53,25	266,67	+0,33
6	320,40	53,40	320,00	+0,40
7	373,40	53,00	373,33	+0,07
8	426,50	53,10	426,67	-0,17
9	479,94	53,44	480,00	-0,06
10	533,50	53,56	533,33	+0,17
11	587,49	53,99	586,67	+0,82
12	641,25	53,76	640,00	+1,25
13	695,12	53,87	693,33	+1,79
14	748,50	53,38	746,67	+1,83
15	801,81	53,31	800,00	+1,81
16	855,50	53,69	853,33	+2,17
17	909,21	53,71	906,67	+2,54
18	962,41	53,20	960,00	+2,41
19	1015,97	53,56	1013,33	+2,64
20	1069,25	53,28	1066,67	+2,58
21	1122,31	53,06	1120,00	+2,31
22	1174,86	52,55	1173,33	+2,53
23	1227,56	52,70	1226,67	+0,89
24	1280,00	52,40	1280,00	

Hieraus erhellt, daß die Röhre, von 0° aus gerechnet, in ihrer ersten Hälfte ziemlich gleichen Kalibers war, obwohl sich auch hier Abweichungen von der Cylindricität zum Belauf von 0°,5 oder etwa  $\frac{1}{4}$  Grad zeigten. Die zweite Hälfte dagegen hatte bedeutendere Ungleichförmigkeiten, bis zu 2°,64 oder  $\frac{1}{2}$  Grad.

Bei diesem Thermometer hielt ich es nicht für nöthig, das Volum durch fernere Abtrennung einer Stule in 48 Theile zu theilen, da die beträchtlichste Abweichung nicht bedeutend war. Es wurde daher durch Interpolation eine Tafel entworfen für die Lage eines jeden zwischen jenen Vierundzwanzigsteln liegenden Grades, und hienach endlich die Graduirung in Fünftelgrade bewerkstelligt, mittelst einer von Ertel in München verfertigten Theilmaschine, welche ich 1828 hieher gesandt bekam.

Nachdem ich nun hier die Resultate meiner eigenen Untersuchungen über die Thermometerconstruction zusammengestellt, und gemäß diesen und dem zuvor schon über diesen Gegenstand bekannten das Verfahren beschrieben habe, nach welchem nunmehr ein Thermometer verfertigt werden muß, damit es neben einem hohen Grad von Empfindlichkeit den möglichst größten Grad von Zuverlässigkeit erlange, will ich zum Schluß noch einige Worte über die Gränzen sagen, innerhalb welcher die Angaben eines solchen Thermometers sicher seyn müssen. Die drei Elemente, auf welchen das Thermometer beruht, und welche in den vorhergehenden drei Abschnitten abgehandelt wurden, lassen sich nicht mit gleich großer Genauigkeit bestimmen. Ich will nun jedes von ihnen in dieser Rücksicht einzeln erörtern.

1) Der *Frostpunkt*, welcher immer durchaus unveränderlich ist in der Natur, kann mit desto größerer Sicherheit festgesetzt werden, je größer die Grade der Thermometerskale sind, weil der constante Fehler, welcher bei einer Längenbestimmung möglicherweise begangen werden kann, ein desto kleinerer Bruchtheil von einem Grade wird, je länger dieser ist. In Bezug auf dieses Element ist es also zweifelsohne vortheilhaft, die Grade so groß wie möglich zu nehmen:

2) Die Lage des *Siedpunkts* auf der Röhre dagegen ist, wegen ihrer Abhängigkeit von dem Barometer-

stand, den Unsicherheiten unterworfen, welche dieser mit sich führen kann. In der Nähe von  $100^{\circ}$  entspricht, als Mittel der Unterschiede darüber und darunter, ein Grad einer Barometerveränderung von 2,69 Centimeter, folglich  $0^{\circ},01$  einer von 0,0269 Cmt. oder 0,27 Millimeter, d. h. eine Unsicherheit oder Unrichtigkeit im Barometerstande von etwas über  $\frac{1}{4}$  Millimeter oder  $\frac{1}{12}$  schwed. Decimalinie bewirkt in der Bestimmung des Siedpunkts eine Unrichtigkeit von  $\frac{1}{100}$  Grad.

Bei den Ablesungen an einem guten Barometer kann freilich wohl nicht ein Fehler von  $\frac{1}{4}$  Millimeter begangen werden, selbst wenn man den noch hinzufügt, der in der Temperaturbestimmung der Quecksilbersäule möglicherweise vorkommen kann, da ein Unterschied von einem Grad in der Temperatur nur einen von 0,14 Millimetern in dem Barometerstand verursacht. Schwerlich kann ich aber glauben, daß ein Barometer gefunden werde, welches auf  $\frac{1}{4}$  Millimeter sicher sey, nicht einmal auf ein ganzes Millimeter. Wenigstens habe ich auf mehreren auswärtigen Sternwarten viele Barometer gleichzeitig ablesen gesehen, die beständig Unterschiede, nicht selten von mehr als einem Millimeter zeigten. So lange also die Construction des Barometers nicht mehr vervollkommt wird, bleibt der Siedpunkt noch auf zwei bis drei Hundertel eines Grades unsicher, man mag die Grade auf der Skale zur Ablesung bei Festsetzung des Siedpunkts auch so groß machen wie man will <sup>1)</sup>.

3) Die Untersuchung des Kalibers ist gleichfalls nicht einer mit der Länge der Grade unbegrenzt zunehmenden Sicherheit fähig. Dies würde freilich der Fall seyn, wenn der Fehler, welcher durch eine, während den Beobachtungen, in Folge einer möglichen Temperaturveränderung eintretenden Verlängerung oder Verkürzung der abge-

1) Bemerkte zu werden verdient jedoch, daß die Unsicherheit im Siedpunkt einen desto kleineren Einfluß auf die übrigen Grade der Skale hat, je länger die Grade sind.

trennten Säule entstehen kann, in dem Maße kleiner wäre als die Grade am Thermometer länger sind. Allein dieser Fehler ist im Gradwerth, ganz unabhängig von der Länge der Skale. Denn nach dem S. 574 Angeführten ist:

$$\frac{x}{l} = 1 + \frac{T-t}{5550}$$

oder das Verhältniß zwischen  $x$  und  $l$  unabhängig von  $l$ . Da man indess jede bedeutende, durch Temperaturwechsel eintretende Veränderung in der Länge der Säule durch eine vorsichtige Einstellung verhüten kann, so glaube ich, daß der Kaliberfehler bei Thermometern, an denen jeder Grad  $\frac{2}{3}$  Decimallinie einnimmt; nicht viel über  $\frac{1}{100}$  Grad. gehen wird, wenn man die von mir beschriebene Methode anwendet.

#### VI. *Temperaturdifferenz zwischen Granit und Thonschiefer in Cornwaller Gruben.*

Vor einigen Jahren machte Hr. Fox die für die Theorie der Erdwärme recht wichtige Beobachtung, daß die Kupfer- und Zinn-Adern in den Cornwaller Gruben eine um 1 bis 2°,8 C. höhere Temperatur besitzen als ihr Ganggestein, der Granit (Ann. Bd. XIII S. 367). Zugleich oder früher beobachtete er aber auch, daß der Granit eine niedrigere Temperatur besitze als der Thonschiefer, was anscheinend mit jener Theorie nicht übereinstimmt (Gilb. Bd. LXXVI S. 427). Deseungeachtet scheint es Thatsache zu seyn, denn kürzlich fand auch Hr. Henwood am Wasser, unmittelbar an seinem Ausflusse aus:

Granit	in Tiefe 133 Fathoms	Temperat. 65°,4 F.
-	- - 237	- - 81 ,3 -
Thonschiefer	- - 127	- - 68 ,0 -
-	- - 227	- - 85 ,6 -

(Thomson's *Records*, Vol. IV p. 198.)

VII. *Ueber die im Blute enthaltenen Gase, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure; von Gustav Magnus.*

**W**enn man die verschiedenen Untersuchungen über das Athmen, und namentlich über die Entstehung der ausgeathmeten Kohlensäure, mit einander vergleicht, so findet man die widersprechendsten Resultate. Was der Eine gefunden zu haben behauptet, davon hat noch stets ein Anderer das Gegentheil gesehen, und so sind denn auch die verschiedensten Theorien über das Athmen aufgestellt worden. Dieselben hier zu erwähnen, würde überflüssig seyn, da die neueren Handbücher der Physiologie vortreffliche Zusammenstellungen über diesen Gegenstand enthalten. Vorzüglich handelte es sich in neuerer Zeit darum, ob die Kohlensäure in den Lungen erst gebildet werde, indem der Sauerstoff der Luft einen Theil von dem Kohlenstoff des venösen Blutes zu Kohlensäure oxydirt, oder ob das venöse Blut, wenn es in die Lungen gelangt, die Kohlensäure schon fertig gebildet enthält, so daß diese nur durch die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausgeschieden wird. Ob also das eingeathmete Sauerstoffgas, sogleich als Kohlensäure wieder ausgeathmet, oder ob dasselbe durch das Blut in dem Körper umhergeführt, und nicht sowohl in den Lungen, als überall in dem Körper zu einer Oxydation benutzt werde.

Da bei den meisten Untersuchungen weder durch die Luftpumpe noch durch Erhitzen des Blutes Kohlensäure in demselben entdeckt werden konnte, so war man fast allgemein der Ansicht, daß die Kohlensäure erst in den Lungen erzeugt werde, und hielt die wenigen Angaben von aufgefundenener Kohlensäure um so viel mehr für unrichtig, als die beobachteten Quantitäten stets sehr gering waren.

Die letzten Versuche, Kohlensäure im Blute mittelst der Luftpumpe zu entdecken, sind von den HH. Gmelin, Mitscherlich und Tiedemann <sup>1)</sup>. Diese fingen Venen-Blut unter Quecksilber in einem Cylinder auf, ohne daß es mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen war. Diesen mit Blut gefüllten und mit Quecksilber gesperrten Cylinder brachten sie unter die Glocke der Luftpumpe. Beim Fortschaffen der Luft sank das Quecksilber in dem Cylinder und mit ihm das Blut, so daß ein luftleerer Raum über demselben entstand. Wenn sie darauf nach einiger Zeit das Quecksilber in dem Cylinder wieder aufsteigen ließen, so beobachteten sie keine Luft, und schlossen deshalb, daß das Venen-Blut keine freie Kohlensäure enthalte. Als sie indess denselben Versuch wiederholten, dem Blute aber etwas Essig beimischten, erhielten sie Kohlensäure, von welcher sie glaubten, daß sie an Natron gebunden im Blute enthalten sey.

Wiewohl diese Versuche zu beweisen schienen, daß die ausgehauchte Kohlensäure erst in den Lungen durch eine Verbindung des Sauerstoffgases der atmosphärischen Luft mit einem Theile des Kohlenstoffs des Bluts gebildet werde, so sprachen doch gegen diese Ansicht besonders die Angaben der HH. Stevens <sup>2)</sup> und Hoffmann <sup>3)</sup>, nach welchen man beim Schütteln des venösen Blutes mit Wasserstoffgas Kohlensäure erhalten soll. Ferner die Versuche von Hrn. J. Müller <sup>4)</sup>, welcher gefunden hatte, daß Frösche im Wasserstoffgas eine nicht unbedeutende Quantität von Kohlensäure ausathmen. Da bei diesen Versuchen durch die Gegenwart einer ganz indifferenten Gasart, des Wasserstoffgases, Kohlensäure

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 289.

2) *Observations on the blood by W. Stevens.* London 1832.

3) *London medical Gazette*, 1833.

4) Müller's Handbuch der Physiologie, Bd. I S. 322.



erhalten worden, so mußte dieselbe schon fertig gebildet im Blute seyn, und konnte nicht durch eine Oxydation erst in den Lungen gebildet werden.

Bei so widersprechenden Angaben schien es vor Al-  
lem wünschenswerth die Versuche der HH. Hoffmann  
und Stevens zu wiederholen, und dies unternahm 1834  
ein junger, sehr talentvoller Mediciner, Hr. Bertuch,  
in meinem Laboratorio. Er erhielt in der That, beim  
Hindurchleiten von Wasserstoff durch venöses Blut, Koh-  
lensäure; allein, bevor seine Versuche beendet waren,  
starb er, leider zu früh für die Wissenschaft, an den  
Pocken.

Der Gegenstand schien mir von so großem Interesse,  
dafs ich gleich darauf diese Versuche fortsetzte, bei de-  
nen ich auf folgende Weise verfahren bin: Das Was-  
serstoffgas wurde aus einem Gasometer durch eine Auf-  
lösung von kaustischem Kali geleitet. Um sicher zu seyn,  
dafs hierdurch alle Kohlensäure dem Gase entzogen wor-  
den, ging dasselbe sodann durch Kalkwasser; das sich  
aber niemals trübte. Das so gereinigte Gas wurde durch  
das Blut geführt. Da dies bei dem Durchgange dessel-  
ben bedeutend aufschäumte, so stand das Gefäfs, in wel-  
chem es enthalten war, mit einem anderen weiteren Ge-  
fäfs durch eine Glasröhre in Verbindung. In dies wurde  
der Schaum durch das Gas übergeführt und abgesetzt.  
Hierdurch ward es möglich das Gas fortwährend durch-  
zuleiten, und man brauchte nicht jedesmal zu warten bis  
der Schaum sich gesetzt hatte. Das Gas ging sodann  
durch Kalkwasser, das sich nach einiger Zeit stets be-  
deutend trübte.

Die meisten Versuche wurden mit Blut von gesun-  
den Menschen angestellt, da man hier leicht Personen  
findet, die sich für eine kleine Entschädigung Blut ent-  
ziehen lassen. Es wurde in Glasgefäfsen aufgefangen,  
die etwa 100 Cubikcentimeter enthielten, und in die zu-  
vor einige Glasstücke eingebracht waren. Diese Ge-

fäße wurden so nah als möglich gegen die geöffnete Ader gehalten, vollständig mit Blut gefüllt, und sogleich mit einem wohl passenden Kork verschlossen, und so lange geschüttelt, bis sich der Faserstoff abgeschieden hatte.

Sollte nun Wasserstoff durch ein so gefülltes Gefäß gehen, so wurde, durch den oben beschriebenen Apparat, in welchem statt des mit Blut gefüllten Gefäßes ein anderes leeres angebracht war, so lange Wasserstoff geleitet, bis man sich überzeugt hatte, daß alle atmosphärische Luft ausgetrieben war. Dann wurde das leere Gefäß fortgenommen und an die Stelle desselben das mit Blut gefüllte gebracht. Da der Kork, welcher auf dem leeren Gefäße gewesen, auch auf dem mit Blut gefüllten paßte, so war zu diesem Austausch nur ein Augenblick erforderlich. Es war also das Blut nur während dieses Augenblicks, und während sich das Gefäß voll Blut füllte, mit atmosphärischer Luft in Berührung, und während dieser Zeit konnte unmöglich die Menge von Kohlensäure gebildet seyn, welche durch das Wasserstoffgas abgeschieden wurde.

Um aber jedem Einwande zu begegnen, wurde derselbe Versuch auch mit Blut von einem Pferde angestellt, das durch eine, in die Jugularis eingebrachte Röhre unter Quecksilber aufgefangen worden. Es lieferte dasselbe Resultat.

Auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaßregeln als beim Wasserstoff, habe ich auch durch Stickstoff, Kohlensäure aus dem Blute erhalten; und da durch zwei so ganz verschiedene und indifferente Gasarten eben so Kohlensäure aus dem Blute abgeschieden wird, wie durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, so geht daraus hervor, daß die Kohlensäure schon fertig gebildet in dem Blute enthalten ist, und nicht erst in den Lungen durch Oxydation erzeugt wird.

Nun versuchte ich, die Kohlensäure auch durch die Luftpumpe auszuschneiden, und versah deshalb eins von

den oben beschriebenen, mit Blut gefüllten Gefäßen mit einem Kork, aus dem eine Glasröhre zunächst in ein anderes Gefäß führte, das zur Aufnahme des Schäume bestimmt war, während aus diesem eine Röhre in ein Gefäß mit Kalkwasser, und aus diesem wiederum eine Röhre zur Luftpumpe führte. Wurde nun die Luft aus diesen Gefäßen fortgeschafft, so zeigte sich anfangs keine Trübung, wenn aber das mit der Luftpumpe verbundene Barometer bis auf 1" gesunken war, so trübte sich das Kalkwasser nicht unbedeutend, zumal wenn das fernere Auspumpen nur langsam vorschritt.

Ich habe mich bemüht die Quantität der Kohlensäure zu bestimmen, welche man durch Wasserstoff aus dem Blute erhalten kann, und leitete zu dem Ende das Gas, nachdem es durch das Blut gegangen, nicht durch Kalkwasser, sondern durch eine Auflösung von kaustischem Kali, welche in dem von Liebig für denselben Zweck bei organischen Analysen angegebenen Apparat enthalten und gewogen war <sup>1)</sup>). Allein es ist mir nur ein einziges

- 1) Diese Art der Bestimmung erfordert einige Vorsichtsmaßregeln. Ich habe nämlich gefunden, daß wenn man irgend eine Luftart, Wasserstoff oder atmosphärische Luft, die zuvor mit Wasser in Berührung gewesen, durch eine Auflösung von 1 Th. kaustischem Kali in 2 Th. Wasser leitet, daß alsdann die Auflösung an Gewicht zunimmt, durch Absorption von Wasserdampf. Trocknet man aber das Gas mittelst Chlorcalcium, bevor es durch das Kali geht, so verliert dieses an Gewicht, indem die trockne Luft Wasserdämpfe von der Kalilösung aufnimmt. Diese Gewichtsveränderungen sind freilich nicht bedeutend, und es muß schon während längerer Zeit Gas durch die Lösung geleitet werden, um sie überhaupt wahrnehmbar zu machen, weshalb dieser Umstand auch bei organischen Analysen, bei denen überhaupt nur sehr wenig Gas, außer der Kohlensäure, durch die Kalilösung geht, gar nicht in Betracht kommt. Allein bei den hier erwähnten Versuchen, bei denen stets mehr als ein Kubikfuß Gas durch das Blut geleitet wurde, war ich genöthigt auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen, deshalb wurde das Gas, nachdem es durch das Blut gegangen, erst in einer Röhre mit

Mal gelungen, so lange Wasserstoffgas durch das Blut zu leiten, bis keine Kohlensäure mehr entwich und die Gewichtszunahme aufhörte; in allen anderen Versuchen fand dieselbe stets so lange statt, bis das Blut faul wurde. Wenn es aber auch unmöglich war, auf diese Weise die ganze Menge von der im Blute enthaltenen Kohlensäure zu bestimmen, so glaube ich doch aus meinen Versuchen schliessen zu können, dass sie wenigstens  $\frac{1}{3}$  vom Volumen des Blutes beträgt; denn wenn während sechs Stunden Wasserstoffgas durch das Blut ging, so wurden erhalten von:

Blut von Menschen.	Kohlensäure.
66,8 C. Centim.	0,033 Grm. = 16,6 C. Centim.
59,8 -	0,0255 - = 12,8 -
62,9 -	0,044 - = 22,2 -

allein während 24 Stunden, nach welcher Zeit das Blut noch keinesweges roch, wurden erhalten von:

Blut.	Kohlensäure.
66,8 <sup>1)</sup> C. C.	0,0495 Grm. = 24,9 C. C.
59,8 -	0,0475 - = 23,9 -
62,9 -	0,0675 - = 34,0 -

Ich habe eben so auch von demselben Blute die

Chlorcalcium getrocknet, dann durch das Kali und hierauf wieder durch eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium geleitet. Ich hatte mich vorher überzeugt, dass, wenn Luft, die keine Kohlensäure enthält, durch diesen Apparat geht, das Gewicht des Kalis und der zweiten Chlorcalciumröhre in Summa ungeändert bleibt, wiewohl der Kaliapparat fortwährend leichter und die Röhre mit Chlorcalcium schwerer wird. Bei den Versuchen mit dem Blut wurde daher die Kohlensäure durch die Gewichtszunahme bestimmt, welche der Kaliapparat und die zweite Chlorcalciumröhre zusammen erfuhr.

1) Bei diesem Versuch fand nach dieser Zeit keine Gewichtszunahme mehr statt.

Quantität von Kohlensäure zu bestimmen gesucht, welche beim Hindurchleiten von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff ausgetrieben wird, und dabei fast dieselben Zahlenwerthe als bei Anwendung von Wasserstoffgas erhalten. Von demselben Blute, von dem in sechs Stunden

66,8 C. C. mit Wasserstoff 0,033 Grm.

gegeben hatten, gaben:

62,0 C. C. mit atmosph. Luft 0,043 Grm.

in sieben Stunden.

Man sieht, die erhaltenen Quantitäten von Kohlensäure sind so nahe dieselben, als es bei der Art von Versuchen nur zu erwarten ist. Und wenn es, nachdem gezeigt worden, daß die Kohlensäure aus dem Blute durch Wasserstoff und durch Stickstoff, so wie auch durch die Luftpumpe abgeschieden werden kann, noch eines Beweises bedarf, daß das Blut in den Lungen nicht erst durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydirt zu werden braucht damit Kohlensäure entstehe, so ist derselbe, wie ich glaube, dadurch gegeben, daß die abgeschiedenen Quantitäten der Kohlensäure dieselben sind, die Abscheidung mag durch Wasserstoff oder atmosphärische Luft bewirkt seyn.

Wenn die Kohlensäure schon fertig gebildet im Venenblute enthalten ist, so kann ihre Abscheidung in den Lungen nur nach den Gesetzen stattfinden, welche für die Abgabe einer, von einer Flüssigkeit absorbirten Gasart bekannt sind, wenn diese Flüssigkeit in Berührung mit einer anderen Gasart kommt. Für die abgegebene Kohlensäure wird alsdann eine entsprechende Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft absorbirt, ganz nach den Gesetzen, welche Hr. Dalton für die Absorption verschiedener Gasarten durch eine Flüssigkeit gegeben hat <sup>1)</sup>. Allein es schien mir, daß es für die Bestätigung dieser Ansicht noch anderer Versuche bedürfe, und daß

1) Eine vollständige Zusammenstellung dieser Gesetze findet man

namentlich gezeigt werden müßte, daß das arterielle Blut Sauerstoffgas enthalte; denn nur dadurch ist es möglich, den Beweis vollständig zu führen, daß das Sauerstoffgas nicht sogleich in den Lungen in Kohlensäure umgewandelt wird. Es schien mir diese Art von Beweisführung um so nöthiger, als man sonst noch immer behaupten könnte, daß die durch die Luftpumpe und das Wasserstoff- und Stickstoffgas erhaltene Kohlensäure von der, nach der Ansicht der HH. Gmelin, Mitscherlich und Tiedemann, als Bicarbonat von Natron im Blut enthaltenen Kohlensäure herrühren könnte. Denn Hr. H. Rose hat gefunden, daß dieses Salz einen Theil seiner Kohlensäure im luftleeren Raume verliert, und ich habe beobachtet, daß wenn man Wasserstoff, unter dem gewöhnlichen Drucke der Luft, durch eine Auflösung von Bicarbonat von Natron leitet, gleichfalls Kohlensäure abgegeben wird. Wenn nun auch die Quantität der Kohlensäure, welche ich durch Wasserstoffgas aus dem Blute erhalten habe, viel zu groß ist, als daß sie von dem in dem Blute enthaltenen Natron herrühren könnte, so bedurfte es doch zur Widerlegung einer, von so ausgezeichneten Männern aufgestellten, Ansicht anderer Beweise, als der, welche auf den wenig zuverlässigen quantitativen Bestimmungen des Salzgehaltes des Blutes beruhen.

Das Sauerstoffgas aber in dem arteriellen Blute nachzuweisen, hat vielfache Schwierigkeiten gewährt, und obwohl die bisher angeführten Versuche schon im Herbst 1834 vollendet waren, so ist es mir doch erst jetzt möglich gewesen die sogleich zu erwähnenden Versuche zu beenden. Unterdessen haben nun die Versuche von Hoffmann und Stevens, auch von einer anderen Seite her eine Bestätigung erfahren. Hr. Th. Bischoff hat in seiner Habilitationsschrift als Professor an der Univer-

in dem vor Kurzem von Liebig und Poggendorff herausgegebenen Wörterbuch der Chemie, unter *Absorption*.

sität zu Heidelberg <sup>1)</sup>, Versuche bekannt gemacht, durch welche er: 1) die Angaben von Hoffmann und Stevens, daß man durch Wasserstoff und Stickstoff Kohlensäure aus dem Blute erhalte, bestätigt; 2) Kohlensäure mittelst der Luftpumpe, wiewohl in sehr geringer Menge, aus dem Venenblut erhalten hat. 3) Auch die Versuche von J. Müller über das Athmen der Frösche in Wasserstoffgas bestätigt, und 4) die Versuche über die Färbung des Blutes durch Salze wiederholt hat. Hr. L. Gmelin hat Hrn. Bischoff bei einem Theile seiner Versuche unterstützt, und sagt in einem Vorworte zu jener Abhandlung, daß er die Ueberzeugung gewonnen, daß Kohlensäure im Blute enthalten sey. Am Schlusse seiner Abhandlung spricht sich Hr. Bischoff dahin aus, daß man wieder zu der schon von Hassenfratz und Lagrange gegebenen Theorie des Athmens zurückkehren müsse, daß die Kohlensäure aus dem venösen Blute entfernt werde durch Absorption von atmosphärischer Luft. Allein, wie schon oben erwähnt, genügt es für die Aufstellung jener Theorie nicht, Kohlensäure im venösen Blute nachgewiesen zu haben, da diese, an Natron gebunden, in demselben enthalten seyn kann. Auch folgt aus den Gesetzen der Absorption, daß wenn das venöse Blut seine Kohlensäure durch Absorption von Sauerstoff abgibt, daß niemals alle Kohlensäure abgegeben werden kann. Es muß folglich auch das arterielle Blut Kohlensäure enthalten. Hr. Bischoff <sup>2)</sup> glaubt indessen aus seinen Versuchen schließen zu müssen, daß keine Kohlensäure im arteriellen Blute enthalten sey.

Demnach denke ich, daß die folgenden Versuche vielleicht nicht ohne Interesse sind, da es durch diesel-

1) Th. L. W. Bischoff, *Commentatio de novis quibusdam experimentis chemico-physiologicis ad illustrandam doctrinam de respiratione institutis. Heidelb. 1837.*

2) A. a. O. S. 20.

ben möglich geworden ist zu untersuchen, welche Gasarten überhaupt in dem Blute enthalten sind, so wie auch ob sich diese in demselben Verhältniß im venösen wie im arteriellen Blute befinden. Sie haben gezeigt, daß nicht nur Kohlensäure im venösen Blute enthalten ist, sondern auch Stickstoff und Sauerstoff, und daß dieselben drei Gasarten sich gleichfalls im arteriellen Blute befinden, nur freilich in einem anderen Verhältniß als im venösen.

Ehe ich zur Beschreibung dieser Versuche übergehe, muß ich zunächst erwähnen, woher es rührt, daß bei den meisten Untersuchungen keine Kohlensäure im Blute entdeckt worden. Wenn eine Flüssigkeit, welche Gase absorbiert enthält, erhitzt wird, so entweichen diese Gasarten, in dem Maße, als die Flüssigkeit wärmer wird; allein ein vollständiges Entweichen ist nur zu erreichen möglich, wenn man die Flüssigkeit während längerer Zeit kocht. Diefes aber ist bei dem Blute unausführbar, da es coagulirt. Hierbei aber werden, wie es scheint, die gasförmigen Körper so eingeschlossen, daß sie nicht entweichen können. Zum Vergleich habe ich einen Versuch mit Eiweiß angestellt. Dasselbe wurde mit Kohlensäure geschüttelt, und, nachdem es die Hälfte seines Volums von dieser Gasart aufgenommen hatte, liefs ich es in einer oben zugeschmolzenen, gekrümmten und ganz mit Quecksilber gefüllten Glasröhre (*cloche courbe*) aufsteigen. Wurde diese sodann erhitzt bis das Eiweiß coagulirte, so sank zwar das Quecksilber durch die sich entwickelnden Wasserdämpfe, allein bei der Abkühlung stieg dasselbe sogleich wieder, und das ganze Rohr füllte sich mit Eiweiß und Quecksilber, so daß sich durchaus keine Luft entwickelt hatte. Da also bei einer so großen Menge von absorbirter Kohlensäure, nämlich  $\frac{1}{2}$  Volumen, sich keine Luft entwickelte, so kann dies um so weniger bei dem Blute der Fall seyn, das wohl schwerlich eben so viel von dieser Gasart enthalten möchte.

Uebri-



Uebrigens ist nicht zu zweifeln, daß Luft aus dem Blute erhalten wird, wenn man es bei einer Temperatur, bei der es nicht coagulirt, anhaltend erwärmt. Und man hat, wie ich glaube, mit Unrecht die Richtigkeit der Angaben bezweifelt, nach welchen Kohlensäure auf diese Weise aus dem Blute erhalten worden.

Der Grund, warum bei den früheren Untersuchungen aus dem Blute, wenn dasselbe unter die Glocke der Luftpumpe gebracht wurde, keine Kohlensäure erhalten worden, ist wohl darin zu suchen, daß die Verdünnung der Luft nicht weit genug getrieben wurde, da, wie meine Versuche mich wiederholt gelehrt haben, eine wahrnehmbare Menge von Kohlensäure erst entweicht, wenn die Spannkraft der über dem Blute enthaltenen Luft und Dämpfe nur noch 1" Quecksilber beträgt; ferner darin, daß sehr häufig coagulirtes Blut für diesen Versuch angewendet worden, das seine Kohlensäure ohne Zweifel noch schwieriger abgibt, als das von seinem Faserstoff getrennte flüssige Blut; und endlich darin, daß der Raum über dem Blute verhältnißmäßig immer nur klein war, und daher sich bald so weit mit Kohlensäure füllte, daß der Druck derselben das Entweichen einer neuen Quantität dieser Gasart hinderte.

Vermeidet man diese Uebelstände, so kann man eine nicht unbedeutende Menge von Luft aus dem Blute erhalten. Ich suchte dieß anfänglich dadurch zu erreichen, daß ich Blut in den leeren Raum einer, oben durch einen Hahn verschlossenen Barometerröhre aufsteigen liefs. Auf diesen Hahn war eine ganz mit Quecksilber gefüllte, oben zugeschmolzene Röhre aufgeschraubt. Wurde der Hahn geöffnet, so fiel das Quecksilber aus der aufgeschraubten Röhre, durch den leeren Raum des Barometers und durch das Blut, ohne daß darum das Quecksilber in dem Barometer stieg. Wenn sich nun Luft aus dem Blute in den leeren Raum entwickelte, und das Barometerrohr sodann tiefer in Quecksilber eingetaucht wurde, so

stieg das Quecksilber in demselben, und trieb die Luft, welche sich entwickelt hatte, in das über dem Hahn befindliche Gefäß. Der Hahn wurde sodann geschlossen, das Barometer wieder in die Höhe gezogen, es entstand ein leerer Raum über dem Blute, es entwickelte sich von Neuem Luft, und wenn nun der Hahn wieder geöffnet und das Rohr wieder eingesenkt wurde, so trieb das aufsteigende Quecksilber die neu entwickelte Luft wieder in das über dem Hahn befindliche Gefäß, worauf dieser wieder geschlossen und von Neuem auf dieselbe Weise verfahren wurde. Allein diese Versuche führten zu keinem Resultat, denn sie gestatteten nur die Anwendung von sehr kleinen Mengen Blut, und außerdem blieb stets in dem Barometerrohr zwischen dem Quecksilber und dem Glase atmosphärische Luft zurück, die beim Hinaufsteigen des Blutes mit in die Höhe genommen wurde, und nachher mit in das obere, zur Aufnahme der Luft bestimmte Gefäß drang, so daß man nicht wußte, ob das gefundene Sauerstoffgas nicht vielleicht von dieser Luftmenge herrührte.



Ich wandte deshalb einen andern Apparat an, der in der beistehenden Figur abgebildet ist, und den man ein abgekürztes Barometer nennen könnte. Ein birnförmiges gläsernes Gefäß, 4" im Durchmesser und 12" hoch (es wurde hierzu ein sogenannter Scheidetrichter benutzt), war an dem einen Ende mit einem Hahn versehen; das andere offene Ende tauchte in ein Gefäß mit Quecksilber. Durch Aussaugen der Luft an dem, mit den Hahn versehenen, oberen Ende wurde das Gefäß ganz mit Quecksilber gefüllt und der Hahn ge-

schlossen. Auf denselben wurde alsdann eine, an ihrem oberen Ende zugeschmolzene und an ihrem unteren gleichfalls mit einem Hahn versehene Glasröhre, 6" lang und  $\frac{1}{4}$ " weit, ebenfalls ganz mit Quecksilber gefüllt, aufgeschraubt. Wurden hierauf die beiden Hähne geöffnet, so blieb das Quecksilber durch den äußeren Luftdruck in diesem, 22" hohen Apparat. Derselbe wurde nun auf den Teller der Luftpumpe gesetzt und mit einer Glasglocke umgeben. Die Hähne waren nicht von der Glocke bedeckt, und ein Kautschuckbeutel, der an den über die Glocke hervorragenden Theil des birnförmigen Glasgefäßes und über den Hals der Glocke gebunden war, verschloß dieselbe luftdicht. Damit der Kautschuckbeutel durch den Luftdruck nicht in die Glocke hineingedrückt werde, war unter ihm ein hölzerner Deckel, der aus zwei Theilen bestand, auf den Hals der Glocke aufgelegt. Wurde nun die Luft ausgepumpt, so sank das Quecksilber in dem Apparate und es entstand ein luftleerer Raum. In diesem verbreitete sich die kleine Menge von Luft, welche zwischen dem Quecksilber und dem Glase haften geblieben. Ließ man die Luft alsdann wieder unter die Glocke treten, so stieg das Quecksilber in dem Apparat in die Höhe und trieb die in ihm enthaltene Luft in den obersten Theil des aufgeschraubten Rohrs. Hierauf wurden beide Hähne des Apparats geschlossen und das obere Rohr mit seinem Hahne abgeschraubt, und, nachdem die Luft aus demselben entfernt war, ganz mit Quecksilber gefüllt wieder aufgeschraubt. Wenn hiernach die Hähne wieder geöffnet wurden und dieselbe Operation durch Auspumpen der Glocke und Einlassen der Luft wiederholt wurde, so zeigte sich zwar stets eine kleine Menge von Luft in der obersten Spitze des Rohrs, allein dieselbe betrug nur 0,2 C.C., und mußte als ein constanter Fehler des Apparates in Rechnung gebracht werden. Diese Luft kam nicht etwa aus den Durchbohrungen der Hähne, denn diese waren beim

Füllen des Apparates auch stets mit Quecksilber gefüllt, sondern sie rührte davon her, daß beim Einschrauben des Hahns in das aufgesetzte Rohr das Quecksilber sich nie in den unvermeidlichen Ecken anlegt, so daß in diesen jene kleine Luftmenge zurückbleibt.

Nachdem auf diese Weise die anhängende Luft aus dem Apparate entfernt war, so wurde das Blut in denselben eingeführt, und zu dem Ende der Kautschuckbeutel losgebunden, die Glocke entfernt, und der Apparat in eine größere Quecksilberwanne gebracht. Um dies zu bewerkstelligen, wurde ein kleines flaches Gefäß unter die untere Oeffnung desselben geführt, das, da es gleichfalls mit Quecksilber gefüllt war, das Ausfließen des Quecksilbers aus dem Apparate während des Hinüberhebens hinderte. In der Quecksilberwanne liefs man das Blut, das in Flaschen enthalten war, unter Quecksilber in den Apparat aufsteigen. Da die Hähne geschlossen waren, so konnte das Blut nicht in das über den Hähnen aufgeschraubte Rohr gelangen, und blieb in dem oberen Theile des birnförmigen Gefäßes. Hierauf wurde der so gefüllte Apparat wieder in das, auf dem Teller der Luftpumpe stehende Gefäß zurückgehoben und mit der Glocke umgeben. Wenn nun die Luft ausgepumpt wurde, so sank das Quecksilber und mit ihm das Blut in dem birnförmigen Gefäße, und es entstand ein leerer Raum, das Blut schäumte auf, und die sich aus ihm entwickelnde Luft verbreitete sich in diesen leeren Raum. Hierauf wurden die Hähne geöffnet, das Quecksilber fiel aus dem Rohr in das birnförmige Gefäß hinab und bewirkte ein neues Aufschäumen des Blutes. Sobald der Schaum etwas gesunken war, liefs man nun die Luft allmählig wieder unter die Glocke treten; hierdurch stieg das Quecksilber und das über ihm befindliche Blut in dem birnförmigen Gefäß in die Höhe, sobald dasselbe aber den untern Hahn erreicht hatte, wurde derselbe geschlossen. Alle Luft war nun in das obere Rohr gedrängt.

Sogleich wurde die Glocke wieder leer gepumpt, Quecksilber und Blut sanken wieder, und es entwickelte sich von Neuem Luft aus dem Blute. Liefs man sodann nach einiger Zeit das Quecksilber wieder in die Höhe steigen, so befand sich über dem Blute etwas Luft, die, sobald der Hahn geöffnet wurde, in das obere Rohr eintrat. Hierauf wurde der Hahn wieder geschlossen und die Operation wiederholt. Diefs mochte geschehen so oft es wollte, so erhielt man stets eine neue, wenn auch nur geringe Quantität von Luft. Um indess einen Vergleich zwischen den verschiedenen Versuchen anstellen zu können, liefs ich das Blut stets während drei Stunden in dem Apparat, und wiederholte das Hinaufdrängen der Luft in das obere Rohr, so oft es die Abnahme des Schaums zuliefs.

Von Zeit zu Zeit wurde das Blut in diesem Apparate geschüttelt, denn der Verschluss durch den Kautschuckbeutel gestattete, das birnförmige Gefäß unter der luftleeren Glocke hin und her zu bewegen, wobei natürlich die untere Oeffnung desselben stets durch Quecksilber gesperrt blieb.

Um die Luft, welche sich in dem oberen Rohre angesammelt hatte, zu untersuchen, wurde dasselbe durch seinen Hahn verschlossen, von dem Apparate abgeschraubt und in die Quecksilberwanne gebracht. Hier wurde der Hahn unter Quecksilber abgeschraubt, und sodann die Luft aus dem Rohre in ein Eudiometer gebracht und untersucht. Die Kohlensäure wurde durch Absorption mit Aetzkali bestimmt, und das Sauerstoffgas durch Verpuffen mit Wasserstoff.

Das für diese Versuche angewandte Blut war stets in Flaschen mit gläsernen Stöpseln unter Quecksilber aufgefangen. Zu dem Ende wurde eine biegsame Röhre angewandt (die Carotis eines gefallenen Pferdes, deren Zweige unterbunden waren). An dem einen Ende derselben war ein Federkiel befestigt, an dem anderen

eine kurze gebogene Glasröhre. Der Federkiel wurde entweder in die Jugularis oder in die Carotis des Thieres eingeführt, je nachdem venöses oder arterielles Blut aufgefangen werden sollte. Das Blut, das zuerst durch die Röhre ging, wurde nicht aufgefangen, und erst nachdem dieselbe sich ganz mit Blut, das nicht mit Luft in Berührung gewesen, gefüllt hatte, wurde das gekrümmte Glasrohr unter Quecksilber in die Mündung der zum Auffangen des Blutes bestimmten und ganz mit Quecksilber gefüllten Flasche gebracht <sup>1)</sup>. Sobald die Flasche fast mit Blut gefüllt war, wurde sie unter Quecksilber verstöpselt und gleich darauf geschüttelt, und durch das Quecksilber, welches noch mit dem Blute in den Flaschen enthalten war, schied sich der Faserstoff aus. Zuweilen waren auch noch ein Paar Glasstücke zuvor in die Flasche eingebracht; doch ist dies überflüssig, da der Faserstoff sich beim Schütteln des Blutes mit Quecksilber sehr leicht trennen läßt. Als ich dies zum ersten Male bewerkstelligte, suchte ich den Faserstoff vergebens, denn er scheidet sich hierbei nicht in solchen Fäden ab, wie beim Schlagen des Bluts mit Birkenreis oder beim Schütteln mit Glasstücken, sondern er umhüllt das Quecksilber, das sich in unzählig viele ganz feine Körnchen trennt, die sich, wegen des zwischen ihnen befindlichen Faserstoffs, nicht wieder vereinigen lassen. Sondert man nachher das Quecksilber von dem Blute und trocknet es, so läßt es sich aus den trocknen Hüllen von Faserstoff hervordrücken, und während dieser sich zu einzelnen kleinen Stückchen zusammenballt, vereint sich das Quecksilber wieder zu einer Masse.

- 1) Um die Luft, die zwischen dem Quecksilber und dem Glase haftet, so viel als möglich aus den Flaschen zu entfernen, wurden dieselben mit Quecksilber gefüllt und offen unter die Glocke der Luftpumpe gebracht; bei Verminderung des Luftdruckes dehnte sich die zwischen Glas und Quecksilber befindliche Luft aus und entwich in Blasen.

Das Blut wurde in der hiesigen Thierarzeneischule aufgefangen, wo Hr. Prof. Hertwig die große Güte hatte mich zu unterstützen. Ohne seine Hilfe wäre es mir unmöglich gewesen, diese Versuche auszuführen. Das Blut wurde sodann in meine Wohnung gebracht, indem die Flaschen, mit ihren Stöpseln nach unten gewendet, getragen wurden. Durch das noch in der Flasche befindliche Quecksilber war der Stöpsel von innen bedeckt, und an ein Eindringen von Luft daher nicht zu denken. Eine halbe Stunde nachdem das Blut aufgefangen worden, befand es sich schon in dem Apparat. Es wurden etwa 5 bis 7 Unzen jedesmal angewendet. Gewöhnlich reinigte ich, nachdem eine Quantität des Blutes untersucht war, also etwa nach drei Stunden, den Apparat, und untersuchte eine neue Quantität desselben Blutes zur Controlle. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der auf diese Weise ausgeführten Versuche zusammengestellt.

	Cubikcentimeter.			
Blut von ein. Pferde	125	gaben	9,8	Luft
				{ 5,4 Kohlensäur. 1,9 Sauerstoff 2,5 Stickstoff
Venöses Blut von demselben Pferde, am 4. Tage, nach der Entziehung des arteriellen aufgefangen	205	-	12,2	-
				{ 8,8 Kohlensäur. 2,3 Sauerstoff 1,1 Stickstoff
Dasselbe Blut	195	-	14,2	-
				{ 10,0 Kohlensäur. 2,5 Sauerstoff 1,7 Stickstoff
Arteriellcs Blut von einem sehr alten, aber gesund. Pferde	130	-	16,3	-
				{ 10,7 Kohlensäur. 4,1 Sauerstoff 1,5 Stickstoff
Dasselbe Blut	122	-	10,2	-
				{ 7 Kohlensäur. 2,2 Sauerstoff 1 Stickstoff
Venöses Blut von demselben alten Pferde nach 3 Tagen aufgefangen	170	-	18,9	-
				{ 12,4 Kohlensäur. 2,5 Sauerstoff 4,0 Stickstoff
Arteriellcs Blut v. einem Kalbe	123	-	14,5	-
				{ 9,4 Kohlensäur. 3,5 Sauerstoff 1,6 Stickstoff

	Cubikcentimeter.		
Dasselbe Blut	108 gaben	12,6 Luft	{ 7,0 Kohlensäur. 3,0 Sauerstoff 2,6 Stickstoff
Venöses Blut von demselben Kalbe nach 4 Tagen aufgefangen	153 -	13,3 -	{ 10,2 Kohlensäur. 1,8 Sauerstoff 1,3 Stickstoff
Dasselbe Blut	140 -	7,7 -	{ 6,1 Kohlensäur. 1,0 Sauerstoff 0,6 Stickstoff

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß nicht nur das venöse, sondern auch das arterielle Blut Kohlensäure, so wie Sauerstoff und Stickstoff enthält. Ferner, daß in dem arteriellen Blute mehr Sauerstoff im Verhältniß zur Kohlensäure, als im venösen enthalten ist; da der Sauerstoff in der vom venösen Blute erhaltenen Luft höchstens  $\frac{1}{4}$ , oft nur  $\frac{1}{5}$  von der gefundenen Kohlensäure beträgt, während er im arteriellen Blute wenigstens  $\frac{1}{3}$  und fast die Hälfte derselben ausmacht. Bemerkenswerth ist noch, daß bei dem Kalbsblute das arterielle reicher, und das venöse ärmer an Sauerstoff ist, als bei den übrigen Blutarten. Vielleicht ist es überhaupt bei jüngeren Individuen der Fall, daß weniger Kohlensäure gebildet wird. Die von dem Blute erhaltenen Luftmengen betragen durchschnittlich  $\frac{1}{10}$ , bisweilen  $\frac{1}{8}$  von dem Volumen des untersuchten Blutes, in dessen ist dies offenbar nur ein kleiner Theil von der im Blute überhaupt enthaltenen Luft; und wenn man das birnförmige Gefäß noch größer anwendete, so würde man auch offenbar noch mehr Luft in derselben Zeit erhalten. Daß übrigens die in den verschiedenen Versuchen erhaltenen Luftmengen nicht vollständig mit einander übereinstimmen, rührt davon her, daß man das oben beschriebene Einlassen der Luft in die aufgeschraubte Röhre nicht in allen Versuchen gleich oft wiederholen konnte, weil die Zeit verschieden war, innerhalb welcher der Schaum sich jedesmal setzte; könnte diese Wiederholung rascher hinter einander erfolgen, so würde auch



die in derselben Zeit entwickelte Quantität von Luft offenbar bedeutender seyn, und man würde alsdann gewiß mindestens  $\frac{1}{3}$  vom Volumen des Blutes an Kohlensäure erhalten, wie dies bei den Versuchen mit dem Wasserstoffgase der Fall gewesen.

Die über das Verhältniß der ausgeathmeten Gasarten angestellten Versuche, so verschiedene Resultate sie auch geliefert, stimmen doch darin überein, daß die Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs nahe dieselbe ist, als die der ausgehauchten Kohlensäure. Wenn man daher im Stande wäre, die ganze Menge der Luft zu erhalten, welche in dem Blute sich findet, so müßte man in dem arteriellen Blute genau so viel mehr Sauerstoff finden, als das venöse Blut weniger Kohlensäure enthält. Allein ein solches Resultat ist, wie gesagt, nur zu erwarten, wenn man die ganzen Quantitäten von Luft, welche in dem venösen und arteriellen Blute enthalten sind, mit einander vergleichen kann. Ist dies nicht der Fall, und hat man es nur mit der bei Aufhebung des Druckes zuerst entwichenen Luft zu thun, so ist man nicht im Stande, aus dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile das Verhältniß zu beurtheilen, in welchem diese Bestandtheile sich in der ganzen im Blute enthaltenen Luftmenge befinden.

Es kann daher der Beweis nicht geführt werden, daß die ausgehauchte Kohlensäure durch eine entsprechende Menge von absorbirtem Sauerstoff ersetzt sey; allein die obigen Versuche beweisen zur Genüge, daß die Bildung der Kohlensäure nicht erst in den Lungen stattfindet; denn es könnten zwar, selbst wenn dies der Fall wäre, dennoch jene drei, in dem Blute nachgewiesenen Gasarten in demselben absorbirt enthalten seyn, da das Blut mit ihnen in den Lungen in Berührung gewesen. Allein sie müßten sich alsdann auch in demselben Verhältnisse in beiden Blutarten vorfinden, da nach der Theorie des Athmens, nach welcher die Kohlensäure sich erst in den Lungen bildet, das arterielle Blut, bei

seiner Umwandlung in venöses, weder irgend eine von jenen drei Gasarten aufnehmen noch abgeben würde. Da aber das Verhältniß der Kohlensäure zum Sauerstoff in beiden Blutarten nicht dasselbe ist, so kann die größere Menge von Kohlensäure im venösen Blute nur davon herrühren, daß diese Gasart während des Kreislaufes entweder in dem Blute erzeugt, oder von ihm absorbiert wird. Dies geht, wie ich glaube, unwiderlegbar aus diesen Versuchen hervor. Sehr wahrscheinlich wird es aus denselben, daß das eingeathmete Sauerstoffgas in den Lungen absorbiert und von dem Blute in dem Körper umhergeführt wird, so daß es in den sogenannten Capillargefäßen zu einer Oxydation, und wahrscheinlich zu einer Kohlensäurebildung dient. Ich sage, dies ist wahrscheinlich, denn so lange man nicht zeigen kann, daß die ausgehauchte Kohlensäure durch ein gleiches Volumen von absorbiertem Sauerstoff ersetzt ist, so bleibt es immer noch möglich, daß wenigstens ein Theil des eingeathmeten Sauerstoffs sich chemisch mit dem Blute verbindet, ohne gerade in den Lungen Kohlensäure zu erzeugen.

Daß die Bildung der Kohlensäure in den Lungen, und nicht in den Capillargefäßen vor sich gehe, nahm man freilich deshalb vorzüglich an, weil man früher keine Kohlensäure im Blute nachweisen konnte; außerdem aber sprach für eine chemische Veränderung des Blutes in den Lungen die Farbenveränderung desselben. Es ist indess ein bekanntes Factum, daß Blut durch Absorption von Kohlensäure dunkler wird. Die Farbenveränderung könnte also von der Entfernung dieser Gasart herrühren. Ich fand auch stets, daß wenn die Kohlensäure aus dem venösen Blute mittelst Wasserstoff ausgeschieden wurde, das Blut eine hellere Farbe annahm. Zwar fand dasselbe auch statt, wenn sie mittelst des oben beschriebenen Apparates aus dem venösen Blute entfernt wurde, doch, wegen der kleinen Menge, die dadurch entwich, nur in so geringem Maasse, daß ich es nicht mit Bestimmtheit auszusprechen wage, da bei der Beur-

theilung der Farbe man sich überhaupt leicht täuschen kann. Niemals wurde freilich durch das Entfernen der Kohlensäure das Blut so hellroth wie arterielles ist; allein es scheint, daß die Absorption verschiedener Gasarten auch verschiedene Farbenveränderungen hervorbringt. (Man vergleiche Engelhardt »über die Natur des rothen Farbestoffs im Blute,« in Kastner's Archiv, Bd. VI S. 350.) Es ist daher wahrscheinlich, daß die rothe Farbe des arteriellen Blutes nicht nur von der fehlenden Kohlensäure, sondern auch von der Absorption von Sauerstoff herrührt. Zwar ist mir sonst kein Beispiel bekannt, daß eine Flüssigkeit durch Absorption eines Gases ihre Farbe verändere; allein die Erscheinungen der Absorption gehen überhaupt in die der chemischen Verbindungen über, wie schon oben erwähnt, das Bicarbonat von Natron einen Theil seiner Kohlensäure abgibt, bloß dadurch, daß es in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas versetzt wird. Es wäre daher wohl möglich, daß die Farbenveränderungen des Blutes von Absorptionserscheinungen herrühren, die sich den chemischen Verbindungen zunächst anreihen.

Bei Beurtheilung der Farbe des Blutes können übrigen Täuschungen sehr leicht obwalten. Denn wenn man geschlagenes, d. h. vom Faserstoff befreites Pferdeblut ruhig stehen läßt, so wird es schon nach wenig Augenblicken dunkler. Nach einiger Zeit beobachtet man zwei Schichten in demselben, wovon die obere die dunkelste ist. Die untere gleicht einem Sediment, das zwar heller erscheint als die obere Flüssigkeit, aber doch bei weitem dunkler als das Blut zuvor gewesen. Schüttelt man aber alsdann die abgesetzten Schichten durcheinander, so erscheint die frühere hellere Farbe wieder. Einen ähnlichen Vorgang, als bei dem Pferdeblute, habe ich auch bei dem Kalbsblute beobachtet, indess geschieht die Trennung in zwei Schichten bei diesem Blute erst nach längerer Zeit und viel unvollständiger als beim Pferdeblute. Es geht hieraus hervor, daß wenn man die Farbenver-

änderung des Blutes beobachten will, man dafür sorgen muß, daß die Blutkugeln auf dieselbe Weise suspendirt in der Flüssigkeit enthalten sind. Ich habe mich nämlich überzeugt, daß die untere Schicht vorzugsweise aus Blutkugeln besteht, die sich beim geschlagenen Pferdeblut sehr schnell absetzen, und die, wenn sie dicht auf einander liegen, eine viel dunklere Farbe, wie es scheint, darbieten, als wenn sie gleichmäßig durch die ganze Flüssigkeit vertheilt sind. Die obere Schicht verdankt ihre rothe Farbe einer Auflösung von Blutroth, denn sie enthält keine Blutkugeln, wenigstens zeigte ein Mikroskop (von Pistor und Schiek) in seinem ganzen Gesichtsfelde nur ein, höchstens zwei Blutkugeln in dieser intensiv rothen Flüssigkeit.

Es scheint, daß ein Theil des Blutroths sich in dem Serum auflöst, sobald der Faserstoff ausgeschieden ist, während das Serum, so lange es den Faserstoff aufgelöst enthält kein Blutroth aufzunehmen vermag. Denn dasselbe Blut, das, nachdem die Kugeln sich in ihm abgesetzt hatten, intensiv dunkelroth erschien, zeigte, als ein Theil desselben beim Auffangen auf den Tisch lief und coagulirte, einen breiten weißen Rand; woraus hervorgeht, daß das Serum, so lange es Faserstoff enthielt, farblos gewesen.

Aus dem Vorgange beim Athmen, welcher aus diesen Versuchen als eine unmittelbare Folge sich ergibt, daß nämlich die Kohlensäure während des Kreislaufs des Blutes in demselben erzeugt oder von demselben aufgenommen wird, erklären sich nun auch die verschiedenen Resultate, welche in Betreff des Verhältnisses beobachtet worden sind, in dem die ausgeathmete Kohlensäure und das eingeathmete Sauerstoffgas stehen. Denn während ein Theil der Experimentatoren behauptet, daß diese Quantitäten stets dieselben sind, wie es seyn müßte, wenn das Sauerstoffgas nur zu der Kohlensäurebildung in den Lungen dient, behaupten andere, daß mehr Sauer-

stoff eingeathmet, als Kohlensäure ausgeathmet werde; und die HH. Allen und Pepys <sup>1)</sup> haben gefunden, daß dies stets der Fall sey, wenn dieselbe Luft mehrere Male eingeathmet wird. Dieses Factum, so unerklärlich es nach anderen Theorien des Athmens ist, ergibt sich als eine nothwendige Folge aus der aufgestellten Theorie, daß nämlich die Abgabe der Kohlensäure nach den Gesetzen geschieht, nach welchen überhaupt eine Flüssigkeit eine absorbirte Gasart abgibt, wenn sie mit einer anderen Gasart in Berührung kommt. Eben so ergibt sich aus derselben der bisher eben so unerklärliche, gleichfalls von den HH. Allen und Pepys beobachtete Umstand, daß nämlich beim Einathmen von reinem Sauerstoffgas, oder von einem Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, stets Stickstoff ausgeathmet wird; dessen Quantität sogar eben so viel betragen kann, als das ganze Volumen des athmenden Thieres <sup>2)</sup>, und folglich nicht von der noch in den Lungen enthaltenen Luft herrührt.

Schließlich ist es nun noch übrig zu zeigen, daß auch die im Blute aufgefundene Kohlensäure hinreicht, um von ihr die ganze, beim Athmen abgegebene Menge derselben herzuleiten. Zwar haben die verschiedenen Untersuchungen über die ausgeathmete Quantität der Kohlensäure ziemlich abweichende Resultate geliefert, unter denen das von Allen und Pepys gefundene offenbar zu hoch ist, da, wie Berzelius <sup>3)</sup> berechnet hat,  $6\frac{1}{4}$  Pfund fester Nahrung erforderlich seyn würden, um die Quantität von Kohlenstoff zu liefern, die in 24 Stunden nach dieser Angabe von einem Menschen ausgehaucht

1) *Philosophical transactions for 1808*, p. 280; und Schweigger's Journal, Bd. I S. 182.

2) *Philosophical transactions for 1809*, p. 417; und Meckel's Archiv, Bd. III S. 243.

3) Berzelius, *Thierchemie*, S. 95.

wird. Nimmt man das von H. Davy gefundene Resultat, als das mittlere zwischen dem von Allen und Pepys und dem von Lavoisier gefundenen, für richtig an, obgleich es offenbar auch noch zu hoch ist, da die an einem Gasometer ausgeathmete Quantität von Luft offenbar größer ist als die, welche in dem gewöhnlichen ruhigen Zustande des Athmens abgegeben wird, so werden in einer Minute 13 Par. Kubikzoll Kohlensäure von einem Menschen ausgeathmet. Nimmt man nun ferner an, daß bei jedem Herzschlage eine Unze Blut gefördert wird, so ergibt sich, daß bei 75 Herzschlägen in der Minute eben so viel Unzen oder nahe 5 Pfund Blut in dieser Zeit durch die Lungen gehen. Dies ist wohl die geringste Menge, die man annehmen kann, da es wahrscheinlich ist, daß gegen 10 Pfund in der Minute durch die Lungen gehen <sup>1)</sup>. Von diesen 5 Pfund Blut müßten also jene 13 Kubikzoll abgegeben werden, oder von jedem Pfunde 2,6 Kubikzoll, und wenn man 10 Pfund annimmt, 1,3 Kubikzoll. Nun aber ist oben (S. 601) gezeigt worden, daß das Blut wenigstens  $\frac{1}{3}$  seines Volums an Kohlensäure enthalte, und da ein Pfund etwa 25 Kubikzoll beträgt, so würden also in jedem Pfunde venösen Blutes mindestens 5 Kubikzoll Kohlensäure enthalten seyn, wovon also sehr gut jene 2,6 oder 1,3 Kubikzoll bei der Umwandlung in arterielles abgegeben werden können. Es ist also auch in sofern die aufgestellte Theorie des Athmens bestätigt, als die Versuche gezeigt haben, daß die im Blute enthaltene Kohlensäure mehr als hinreichend ist, um die beim Athmen beobachtete Menge derselben zu liefern.

1) Müller's Handbuch der Physiologie, Bd. I S. 325.

VIII. *Ueber den Zusammenhang der optischen Eigenschaften der Bergkrystalle mit ihren äusseren krystallographischen Kennzeichen; von H. W. Dove.*

Die Entdeckung von Biot, dass die Bergkrystalle in zwei optisch verschiedene Klassen zerfallen, von denen die der einen angehörigen Individuen die Polarisations-ebene des ihre Axe durchlaufenden Lichtes nach Rechts drehen, die der anderen nach Links, ist von Herschel und Brewster vervollständigt worden, indem der erstere nachwies, dass der Sinn, in welchem die Trapezflächen an den plagiedrischen Bergkrystallen um diese herumliegen, den Sinn jener Drehung bestimme; der letztere aber zeigte, dass im Amethyst rechts und links drehende Bergkrystallindividuen mit einander vereinigt sind. Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, dass es ausser der Verbindung der beiden optischen Klassen des Bergkrystalls im Amethyst noch andere Verbindungen beider giebt, welche in sofern von Interesse sind, weil sie beweisen, dass nicht nur die Neigung und Aufeinanderfolge der Flächen, sondern auch die physische Beschaffenheit derselben im innigsten Zusammenhange mit den Cohäsionsverhältnissen steht, welche die Wirkung des Bergkrystalls auf das Licht bedingen.

Da die krystallographischen Kennzeichen rechts und links drehender Krystalle in den optischen Lehrbüchern sehr undeutlich beschrieben sind, da sogar in einigen die Krystalle rechtsgewunden heissen, welche in anderen linksgewunden genannt werden, so werde ich zunächst die optischen Eigenschaften der plagiedrischen Krystalle beschreiben.

## 1) Plagiedrische Krystalle (Taf. II Fig. 8. 9).

Die plagiedrischen Krystalle unterscheiden sich dadurch, daß in manchen Individuen die Kantenzone <sup>1)</sup> *a, b, c, d, e*, in welcher die Trapezflächen *b, d* liegen, von Links oben nach Rechts unten geht (Fig. 8), in anderen Individuen von Rechts oben nach Links unten (Fig. 9). In Individuen der ersten Art (Fig. 8) dreht sich die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes, je mehr sich der linear polarisirt einfallende Strahl dem Auge nähert, immer mehr nach Links, d. h. die Durchschnittsline der ursprünglichen Polarisationssebene mit der Kreistheilung der analysirenden Vorrichtung bewegt sich auf dieser entgegengesetzt der Bewegung des Zeigers einer Uhr, wenn der Strahl immer dickere Scheiben des Krystalls nach dem Auge hin durchläuft. In Individuen der zweiten Art (Fig. 9) dreht sich hingegen die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes, je mehr sich der Strahl dem Auge nähert, desto mehr nach Rechts, d. h. der Durchschnitt der ursprünglichen Polarisationssebene mit der Kreistheilung der analysirenden Vorrichtung bewegt sich bei stets sich vergrößernder Annäherung auf jener wie der Zeiger einer Uhr. Nennt man nun mit Biot jene Krystalle (Fig. 8) *links drehende*, diese (Fig. 9) *rechts drehende*, so sieht man leicht, daß die durch die Richtung des Pfeils angegebene *Drehung der Polarisationssebene stets in einem Sinne geschieht, welcher entgegengesetzt dem ist, in welchem die Kantenzone der Trapezflächen um den Krystall herumliegt.*

Die weiteren optischen Unterscheidungsmittel der zwischen gekreuzten Turmalinen oder Spiegeln beobachteten, auf die Axe senkrecht geschnittenen Krystallplatten sind nun folgende:

a)

- 1) Bekanntlich werden die in Parallelen einander schneidenden Krystallflächen als in einer Zone liegend betrachtet.



## 1) Für links drehende Bergkrystalle.

- a) Bei dem Linksdrehen <sup>1)</sup> der analysirenden Vorrichtung erweitern sich die Ringe, bei dem Rechtsdrehen verengen sie sich.
- b) Bei dem Linksdrehen der analysirenden Vorrichtung geht in dünnen Platten die Mitte des bläulichen kurzarmigen Kreuzes durch Violett in Gelb über.
- c) Die analysirende Vorrichtung muß links gedreht werden, um bei aufeinandergelegten Platten dieselbe Centralfarbe oder in einfachem Licht das kurzarmige schwarze Kreuz zu erhalten, welche man vorher bei einer Platte erhielt.
- d) Analysirt man circular in den Bergkrystall einfallendes Licht nach seinem Austritt aus der Platte linear, so sieht man die zwei in einander gewickelten, (Fig. 8 a) dargestellten, rechts gewundenen Spiralen, deren Anfangspunkte aber bei entgegengesetzt circular einfallendem Lichte <sup>2)</sup> in einer senkrechten, statt in einer lothrechten Linie liegen.
- e) Analysirt man linear in den Bergkrystall einfallendes Licht nach seinem Austritt aus der Platte circular, so sieht man die zwei in einander gewickelten, (Fig. 9 b) dargestellten, links gewundenen Spiralen, deren Anfangspunkt aber bei entgegengesetzt circular einfallendem Lichte in einer senkrechten, statt in einer lothrechten Linie liegen.
- f) Analysirt man circular einfallendes Licht circular

1) Unter Linksdrehen verstehe ich, wie gebräuchlich, die Art, wie man einen Schraubenzieher dreht, um eine Schraube herauszuziehen, unter Rechtsdrehen die Bewegung des Schraubenziehers bei dem Befestigen der Schraube.

2) Wenn das Rhomboëder im Asimuth  $-45^\circ$  statt  $+45^\circ$  liegt.

und zwar so, daß die unter *d* und *e* beschriebenen Anfangspunkte der Spiralen in einer lothrechten Linie liegen, und eine Kalkspathplatte das Ringsystem mit schwarzem Centralfleck ohne Kreuz zeigt, so erhält man ein Ringsystem mit zwei schwarzen, innerhalb des innersten Ringes liegenden Centralflecken, welche in einem lothrechten Durchmesser liegen (Fig. 14).

- g*) Sind die Anfangspunkte der Spiralen hingegen horizontal, wie in Fig. 8 *a* und Fig. 9 *b*, wenn **circulares Licht linear oder lineares circular analysirt wird**, so sieht man die schwarzen Centralflecke in einem horizontalen Durchmesser (Fig. 14 *b*), wenn das circular einfallende Licht auch circular analysirt wird.

2) Für *rechts drehende Bergkrystalle*.

- a*) Bei dem Linksdrehen der analysirenden Vorrichtung verengen sich die Ringe, bei dem Rechtsdrehen erweitern sie sich.
- b*) Bei dem Rechtsdrehen der analysirenden Vorrichtung geht in dünnen Platten die Mitte des bläulichen kurzarmigen Kreuzes durch Violett in Gelb über.
- c*) Die analysirende Vorrichtung muß rechts gedreht werden, um bei aufeinandergelegten Platten dieselbe Centralfarbe oder in einfachem Licht das kurzarmige schwarze Kreuz zu sehen, welche man vorher bei einer Platte erhielt.
- d*) Analysirt man circular in den Bergkrystall einfallendes Licht nach seinem Austritt aus der Platte linear, so sieht man die zwei (Fig. 9 *b*) dargestellten, in einander gewickelten, links gewundenen Spiralen, und zwar deren Anfangspunkte in einem horizontalen Durchmesser, wenn der Anfangspunkt der rechts gewundenen Spiralen ei-

ner links drehenden Platte bei eben so einfallendem Lichte in einem lothrechten Durchmesser liegt, hingegen jene in einem lothrechten, wenn diese in einem horizontalen sich zeigen.

- e) Analysirt man linear in den Krystall einfallendes Licht nach seinem Austritt aus der Platte circular, so sieht man die (Fig. 8 a) dargestellten, rechts gewundenen Spiralen, und zwar ihre Anfangspunkte in einem lothrechten Durchmesser, wenn eine eben so betrachtete Platte eines links drehenden Krystalls die Anfangspunkte ihrer Spiralen horizontal giebt.
- f) Analysirt man circular einfallendes Licht circular, so das die unter d) und e) beschriebenen Anfangspunkte lothrecht liegen, so erhält man das Ringsystem 14, hingegen 14 b, wenn jene horizontal liegen. Daraus folgt also:
- g) Bei circularer Polarisation und circularer Analyse liegen in einer rechts drehenden Platte die Centralflecke stets in einem Durchmesser, welcher senkrecht steht auf der Verbindungslinie der schwarzen Flecke einer links drehenden Platte.

### 3) Combinirte Platten verschiedener Individuen.

Betrachtet man, wie Airy zuerst gezeigt hat, zwischen den gekreuzten Turmalinen zwei gleich dicke Platten, die so aufeinandergelegt sind, das die dem rechts drehenden Krystall angehörige Platte der analysirenden Vorrichtung zugekehrt ist, die dem links drehenden Individuum angehörige der polarisirenden Vorrichtung, so sieht man die (Fig. 11) dargestellten Spiralen, hingegen die (Fig. 12) dargestellten, wenn die links drehende Platte die dem Auge zunächstliegende ist.

Wir wenden uns nun zu den Erscheinungen der in der Natur vorkommenden Combinationen.

## 4) Der Amethyst.

Brewster hat in seiner, an interessanten Beobachtungen reichen Abhandlung über den Amethyst bereits angeführt, daß da, wo die die Polarisationssebene rechts drehenden Theile in links drehende übergehen, ein Ringsystem mit schwarzem Kreuz sich zeigt, wie im Kalkspath, wenn die Platte zwischen gekreuzte Turmaline gebracht wird. Doch vermuthet er, weil bei dem Drehen der Platte in ihrer Ebene sich das Kreuz in zwei dunkle Hyperbeln öffnet, daß hier der Krystall wie ein optisch zweiaxiger wirke, dessen Axen einen kleinen Winkel mit einander machen.

Diese krystallographisch wenig wahrscheinliche Ansicht hat auch wohl optisch viel von ihrem Gewichte verloren, seitdem man durch Combination auf die Axe senkrecht geschnittener Platten mit dünnen Krystalllamellen, d. h. wenn auf diese Weise das auf jene Platten einfallende lineare Licht in circulares oder elliptisches verwandelt wird, ganz analoge Fälle kennen gelernt hat. Unter den von mir untersuchten Amethysten befand sich einer, der die charakteristischen Phänomene der Streifung und Abwechslung der Farbendreiecke in größter Vollendung zeigte, und keinen Zweifel darüber liefs:

daß an den Stellen, wo die rechts drehenden Theile in die links drehenden übergehen, der Bergkrystall sich genau wie ein einaxiger, und zwar wie ein positiver Krystall verhält.

Bei dem Vorüberführen der Platte sieht man nämlich folgende Erscheinungen:

## a) Bei linearer Polarisation und Analyse:

Das gewöhnliche Ringsystem des Bergkrystalls mit farbiger Mitte und hellgrauem bei dem ersten Ringe anfangenden Kreuz, welches sich durch Rechtsdrehen der analysirenden Vorrichtung verengert, verwandelt sich in ein Ringsystem mit schwarzem Kreuz, dessen Arme in der Mitte zusammenstoßen (Fig 13),

ehe es in ein zweites Ringsystem mit farbiger Mitte und hellgrauem Kreuz übergeht, dessen Ringe bei dem Rechtsdrehen der analysirenden Vorrichtung sich erweitern.

- b)* Bei circularer Polarisation und linearer Analyse:  
Die rechts gewundenen Spiralen (Fig. 8 *a*) gehen, ehe sie sich in die links gewundenen Spiralen (Fig. 9 *b*) verwandeln, durch die Figur einaxiger Krystalle mit den in 4 Quadranten auseinandergebrochenen Ringen hindurch. Die Ringe sind in den Quadranten, wo sie bei dem Beryll, Kalkspath, Turmalin und einaxigem Glimmer den Mittelpunkt sich nähern, von diesem entfernt, genau wie im Zircon, der Krystall also an dieser Stelle positiv <sup>1)</sup>.
- c)* Bei linearer Polarisation und circularer Analyse:  
Die Erscheinungen sind die umgekehrten der vorigen, die Anfangspunkte der entgegengesetzt laufenden Spiralen um 90° verschieden, und an den Uebergangsstellen die vorher vom Mittelpunkt entfernten Quadranten diesem genähert.
- d)* Bei circularer Polarisation und Analyse;  
Die Erscheinung tritt hier am auffallendsten hervor. Nach dem oben unter *g* angeführten Unterscheidungsmittel liegen nämlich, wenn ein gewöhnlicher einaxiger Krystall das Ringsystem mit schwarzem Centralfleck zeigt, die beiden Flecke in einer rechts drehenden Platte in einem Durchmesser, welcher senkrecht auf der Verbindungslinie der schwarzen Flecke einer links drehenden Platte steht. Geht nun das links gewundene Individuum allmählig so in das rechts gewundene über, daß an einer bestimmten Stelle beide einander genau das Gleichgewicht halten, und verhält sich der Krystall an dieser Stelle wie ein gewöhnlicher einaxiger Krystall, so werden die schwarzen Flecke bei dem

1) Diese Annalen, Bd. XXXX S. 459.

Vorüberführen der Platte sich einander allmählig nähern, dann zusammenfallen und nachher in einem auf dem ersten senkrechten Durchmesser wieder auseinandergehen. Diese in Fig. 14, 14 a, 14 b dargestellte Erscheinung sieht man nun auch in voller Deutlichkeit.

5) Bergkrystalle, an denen rechte und linke Trapezflächen zusammen vorkommen (Fig. 10 Taf 11).

Wegen der Seltenheit dieser Krystalle habe ich nur zwei untersuchen können, welche der hiesigen Königlichen Mineraliensammlung gehören, und von welchen Hr. Professor Weifs eine Platte abzuschneiden erlaubte. Der gröfsere derselben, dessen Säulenflächen 10 Linien von einander abstanden, erschien zwischen den Pyramidalflächen zwar wasserhell, gab aber nur eine im Innern sehr zerklüftet und wolkig erscheinende,  $3\frac{1}{2}$  Linie dicke Platte, der andere hingegen war in seiner, einen Zoll langen aber schmaleren Säule vollkommen wasserhell. Die rechten und linken Trapezflächen kamen bei dem ersteren an mehreren Säulenflächen vor, bei den letzteren nur an einer.

Der trübe zeigte aufser der gewöhnlichen Bergkrystallfigur eines linksdrehenden Individuums, welche an den scheinbar homogensten Stellen und vorwaltend erschien, an mehreren Stellen sehr deutlich die (Fig. 11) dargestellten Spiralen, welche sich an einigen Stellen, ohne Umkehren der Platte, in die (Fig. 12) dargestellten verwandelten, wenn die den Pyramidalflächen zunächstliegende Fläche der Platte dem Polarisationspiegel zugekehrt wurde. War sie hingegen der analysirenden Vorrichtung zugewendet, so erschien Fig. 12 an vielen Stellen sehr deutlich, hingegen Fig. 11 nur an einigen, und zwar nur als Uebergang in die Figur eines gewöhnlichen einaxigen Krystalls, wie man sie so häufig in den weni-

ger regelmässigen Amethysten, besonders den stark blauen sieht.

Der durchsichtige Krystall gab, ausser dem Ringsystem eines rechts drehenden Bergkrystalls, an zwei schmalen Stellen am Rande das Ringsystem der einaxigen Krystalle, und zwar bei circularer Polarisation das eines positiven. An diesem Krystall war die rechte Trapezfläche viel grösser als die linke, bei dem vorigen hingegen alle linken Trapezflächen grösser als die rechten. Nach den optischen Eigenschaften muss man schliessen, dass dort in einen ursprünglich links drehenden Krystall an einzelnen Stellen rechts drehende Theile eingeschaltet sind, hier hingegen in einen ursprünglich rechts drehenden links drehende eingedrungen sind. Dies hängt vielleicht mit der grösseren oder geringeren Ausbildung der einen Art der Trapezflächen zusammen, welche in sofern ein Kennzeichen für die zu erwartenden optischen Eigenschaften des Krystalls abgeben würde. Auffallend wenigstens ist, dass dort an keiner Stelle neben der Figur eines links drehenden Individuums und den Uebergangsformen in der Combination beider Arten auch die Figur eines rechts drehenden Individuums sichtbar wird, hier neben der Figur eines rechts drehenden Individuums und der Uebergangsformen eben so wenig die eines rechts drehenden erscheint.

6) Bergkrystalle mit abwechselnd matten und glatten Stellen auf den Pyramidal- und Säulenflächen.

Unter den Dauphineer Bergkrystallen findet man Individuen, bei welchen matte und spiegelnde Stellen auf den Pyramidalflächen, und öfters auch auf den Säulenflächen so mit einander abwechseln, dass gewöhnlich eine ganz matte Fläche neben zwei spiegelnden liegt, dann wieder eine matte folgt u. s. f., häufig aber auch matte Stellen in die spiegelnden Flächen und umgekehrt spiegelnde in die matten übergreifen, ~~so dass auf einer Flä-~~

che eine oder zwei Abwechslungen vorkommen, die durch gerade oder krumme Linien begrenzt sind. Eine von einem solchen Krystall abgeschnittene Platte gab, aufser dem Ringsystem eines rechts drehenden Individuums, die Fig. 11 gezeichneten Spiralen, welche bei dem Umkehren der Platte sich in Fig. 12 verwandelten, sehr deutlich, und das Ringsystem der gewöhnlichen einaxigen Krystalle mit schwarzem Kreuz.

... Eine bereits geschliffene Platte mit matten und spiegelnden Abwechslungen auf den Säulenflächen zeigte, aufser dem Ringsystem eines links drehenden Bergkrystalls, das einaxige System positiver Krystalle, ohne alle Verzerrung, mit vollkommen geschlossenem schwarzem Kreuz.

7) Untersuchung bereits geschliffener Platten, ohne krystallographische Kennzeichen.

Man könnte vermuthen, das Scheiben, welche wolkige Stellen enthalten, vorzugsweise zu den bisher betrachteten Klassen gehören werden. Diefs ist aber nicht immer der Fall. Es giebt vollkommen durchsichtige Platten, welche an gewissen Stellen sich wie positiv einaxig verhalten; hingegen Scheiben, welche mit Wolken und Sprüngen scheinbar durchzogen, doch in allen Theilen auf dieselbe Weise die Polarisationsene des einfallenden Lichtes drehen. Auch scheint die Gröfse der Krystalle darauf keinen Einfluss zu üben. Eine 10 Linien dicke Platte, deren gröfste Breite 3 Zoll, die kleinste 2 Zoll betrug, drehte in allen Theilen, obgleich mit vielen wolkigen Stellen, die Polarisationsene noch links. Eine 14 Linien dicke, sehr durchsichtige Scheibe Rauchtopas verhielt sich eben so; obgleich sie einige, wenn auch kleine Trübungen zeigte. Hingegen finden sich ganz gleichartig durchsichtige, kleine Scheiben optisch ungleichartig.

Es giebt ein sehr einfaches Mittel, solche Krystalle zu erkennen. Man beobachtet sie im polarisirten Licht aus der Weite des deutlichen Sehens, wie ein gekühltes



Glas. Erscheint die Scheibe gleichmäfsig bei senkrechter Incidenz gefärbt, so ist sie optisch homogen. Erblickt man hingegen zwischen den gekreuzten Spiegeln an einer Stelle der Scheibe den farbigen Raum durch einen dunkeln Raum mit hellen Streifen oder weissen Raum mit dunkeln Streifen begränzt, oder erscheint zwischen den Spiegeln mit zusammenfallenden Reflexionsebenen diese Stelle wie ein in gewöhnlichem Lichte betrachtetes Stück Quarz, so zeigt der Krystall an dieser Stelle im polarisirenden Mikroskope eine Abweichung vom gewöhnlichen Ringsystem. Es ist dabei merkwürdig, dafs wenigstens bei 11 von mir untersuchten Platten, bei welchen die Gestalt und Gröfse dieser Stelle sehr verschieden sich zeigte, diese doch nie von dem farbigen Raume umschlossen wurde, sondern immer an den Gränzen der sechsseitigen Scheiben, und oft sehr regelmäfsig vertheilt, in diese wie von Aussen eindringend, erschien. Denkt man sich in das begränzende Sechseck ein ihm ähnliches mit parallelen Seiten beschrieben, so erwies sich bei einer Scheibe der Zwischenraum zwischen zwei Paaren der Seiten als die zusammengesetzte Stelle des Krystalls scharf gegen den farbigen Raum sich abgränzend. Häufiger aber ist diese Gränze unregelmäfsig, sehr oft mit vielen aus- und einspringenden Winkeln festungsartig gezeichnet. Da dieser häufig sehr kleine Raum immer an der Gränze der Platte sich findet, so wird der Krystall oft so gefafst, dafs sie ganz abgeblendet wird, und man findet einen bisher für gleichartig gehaltenen Krystall nach dem Entfernen der Blendung zusammengesetzt.

Von fünf, im Allgemeinen rechts drehenden Krystallen gaben drei noch das Ringsystem einaxiger positiver Krystalle, einer die combinirten Spiralen, Fig. 11, und einer diese Spiralen und das positive Ringsystem. Eben so zeigte eine sonst links drehende vollkommen durchsichtige Platte die combinirten Spiralen und das positive einaxige System.

Bei allen Scheiben sind bei dem Umwenden der Platte die Spiralen im entgegengesetzten Sinne gewickelt, d. h. Fig. 11 verwandelt sich in Fig. 12.

Sehr merkwürdig verhielt sich eine 4 Linien dicke Platte, deren parallele Seiten etwa 8 Linien von einander entfernt waren. Zwischen den gekreuzten Spiegeln betrachtet, erschien, wenn die sechs aufeinanderfolgenden Seiten der Platte mit *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* bezeichnet werden, an drei an einander gränzenden Seiten, *a*, *b*, *c*, die zusammengesetzte Stelle, welche, an der mittelsten Seite *b* breit in den farbigen Raum eingreift, an den beiden anderen *a*, *c* aber durch sehr feine parallele Streifen begränzt wurde. Der farbige Raum selbst, welcher noch etwas mehr als  $\frac{3}{4}$  der Scheibe einnahm, erschien durch breite, den drei übrigen Seitenlinien, *d*, *e*, *f* genau parallele farbige Streifen durchzogen, welche, während die dem zusammengesetzten Raum gegenüberliegenden mit *e* parallelen Linien immer nach der Mitte hin abnehmen, sich in Winkel verwandelten, deren Schenkel den Seiten *d*, *f* parallel blieben. Diese Streifen erschienen aber erst, wenn die Platte so weit geneigt wurde, daß sie farblos wurde, wobei die für das bloße Auge als Sprünge sich darstellenden Stellen des Krystalls ebenfalls in lebhaften, anders gerichteten Streifen sich färbten.

Im polarisirenden Mikroskop untersucht, zeigten sich die homogenen Stellen einem rechtsdrehenden Individuum angehörig. Daneben erschien das gewöhnliche Ringsystem eines positiven einaxigen Krystalls, außerdem aber eine Figur, welche man in Kalkspatshwillingen sehr häufig sieht. Denkt man sich die vier Quadranten in Fig. 13 des gewöhnlichen Ringsystems mit vier centralen Flecken, und den inneren Ring als aus vier gleichen, aber mehr als einen Quadranten betragenden Kreisbogen zusammengesetzt, so erhält man die eine Ansicht der Figur, welche sich, bei Drehung der Platte in ihrer Ebene in ein Ringsystem mit acht in einer Kreisperipherie herumliegenden, von einan-

der gleich weit abstehenden Flecken verwandelt. Diese Veränderungen erschienen hier ebenfalls bei dem Drehen der Platte.

Herschel bemerkt, daß die Anzahl der rechts drehenden plagiedrischen Bergkrystalle geringer ist als die der links drehenden. Von den im Handel vorkommenden Platten, welche zu Brillengläsern verschliffen werden, sind immer viel mehr links drehende als rechts drehende. Es ist daher bemerkenswerth, daß unter 11 untersuchten Krystallen, welche sich als zusammengesetzte erwiesen, acht an den homogenen Stellen die Polarisationssebene nach Rechts drehten. Sollte sich dies durch weitere Beobachtungen bestätigen, d. h. sollten sich viel eher bei rechts drehenden Krystallen zusammengesetzte Stellen finden als bei links drehenden, so würde das Uebergewicht der Anzahl der links drehenden über die nur rechts drehenden noch vergrößert werden.

Alle bisher beschriebenen Phänomene, die des letzten Bergkrystalls ausgenommen, erscheinen mehr oder minder deutlich auch bei Amethysten, doch sind bei denselben die vier in einander gewickelten Spiralen nie so deutlich, wie bei den Bergkrystallen, wo sie oft so vollkommen erscheinen, als man sie nur durch Combination gleich dicker, aber ungleichartiger Platten erhalten kann. Hingegen erscheint das positive einaxige System im Amethyst und Bergkrystall gleich deutlich. Daraus folgt unmittelbar, daß im Amethyst die rechts und links drehenden Theile im Sinne der Axe neben einander liegen; in den Bergkrystallen hingegen, welche wir hier untersucht haben, in mehr oder weniger gegen die Axe des Hauptkrystalls senkrechten Schichten. Optisch analysirt, bei senkrechter Incidenz, verhalten sie sich daher wie hinter einander gelegte Platten, und deswegen findet bei dem Umkehren der Platte hier eine Umkehrung der Erscheinung statt, was bei dem Amethyst nicht der Fall ist. Bei dem Amethyst kann man daher auch die rechts und links drehenden

Stellen vollkommen gesondert untersuchen, es finden sich eben deswegen immer beiderlei Ringsysteme in demselben Individuum mit den Uebergangsformen zwischen denselben. Bei den zusammengesetzten Bergkrystallen hingegen, erscheint nur ein Ringsystem; das Vorhandenseyn des entgegengesetzt drehenden kann nur optisch geschlossen, nicht isolirt zur Erscheinung gebracht werden.

Das Gesamtergebnis dieser Untersuchungen, deren Vervollständigung durch weitere Prüfungen wünschenswerth seyn möchte, wäre demnach:

Die Bergkrystalle zerfallen optisch in drei Klassen:

- 1) in rechts drehende,
- 2) in links drehende,
- 3) in die Combination beider, und zwar:
  - a) rechtsdrehende mit Stellen, wo sie wie combinirte Platten oder positive einaxige Krystalle sich verhalten,
  - b) linksdrehende mit Stellen, wo sie wie combinirte Platten oder positive einaxige Krystalle sich verhalten,
  - c) Amethyste, welche an bestimmten Stellen sich wie rechts drehende, an anderen wie links drehende, an den Uebergangsstellen sich wie positive einaxige Krystalle verhalten.

Als seltene Modificationen von *a* und *b* treten bei einigen noch die Phänomene einaxiger Zwillinge hervor.

Das krystallographische Kennzeichen für 1 und 2 ist der Sinn, in welchem die Kantenzone der Trapezflächen um den Krystall herumliegt. Für *a* und *b* würden äußere Kennzeichen das Vorkommen von beiderlei Trapezflächen, und die Abwechslung matter und spiegelnder Stellen auf den Pyramidal- oder Säulenflächen seyn.

Die gegenseitige Lage und die Structur der drehenden und nicht drehenden Stellen in den zusammengesetzten Individuen scheint mir übrigens dafür zu sprechen, die Eigenschaft des Drehens der eigentlich normale

Zustand des krystallisirten Quarzes ist, und das die Stellen, wo er sich wie ein gewöhnlich positiver Krystall verhält, ein erst hervorgebrachtes Gleichgewicht zwischen entgegengesetzten Wirkungen darstellen.

IX. *Einige Bemerkungen über die chemische Beschaffenheit der irisirenden Metallflächen Nobili's; vom Professor Schönbein.*

Die Umstände, unter welchen die glänzenden Farben der chromatischen Skale Nobili's auftreten, als bekannt voraussetzend, erlaube ich mir, über die Ansicht des verstorbenen Physikers, hinsichtlich der chemischen Natur der diese Farben erzeugenden Substanz, einige Bemerkungen zu machen, zu welchen mich die Note Hrn. Faraday's, enthalten im Märzhefte des *Philosophical Magazine*, zunächst veranlaßt.

Den Elektrochemikern ist es eine bekannte Thatsache, daß wenn eine Auflösung salpetersauren oder essigsauren Bleioxydes in den Kreis der voltaschen Säule gebracht wird, am positiven Pole (im Fall dieser aus Platin besteht) Bleihyperoxyd sich bildet; in sofern nämlich der von der Wasserzersetzung herrührende Sauerstoff mit einem Theile des in der Bleisalzlösung enthaltenen Oxydes sich verbindet. Bei Anwendung eines leicht oxydirbaren Metalles, als positiven Poles, findet die Bildung der genannten Substanz nicht statt, weil der durch den Strom ausgeschiedene Sauerstoff das Metall des Poldrahtes selbst oxydirt.

Hievon macht jedoch das Eisen eine merkwürdige Ausnahme, indem sich dasselbe ganz wie das Platin verhält. Führt man z. B. einen Eisendraht, der mit dem positiven Pole einer Säule verbunden ist, in Bleizucker-

lösung ein, und wird dadurch der Kreis geschlossen, so überzieht sich das eingetauchte Drahtende sogleich mit einer Schicht, deren Dicke mit der Dauer der Thätigkeit der Säule wächst.

Bemerkenswerth hiebei ist der im Anfang stattfindende Farbenwechsel besagten Ueberzuges; schnell und zu wiederholten Malen färbt sich derselbe roth, blau und gelb in regelmässiger Aufeinanderfolge; bei jedem neuen Wechsel aber wird die Schattirung der Farbe tiefer, bis diese endlich so dunkel werden, daß sie nicht mehr von einander unterschieden werden können. Daß erwähnter Farbenwechsel seinen nächsten Grund in den Schichten der festen Substanz hat, welche sich um den positiven Poldraht anlegt, bedarf wohl keines näheren Beweises, und daß diese Substanz nichts anderes ist, als Bleihyperoxyd, zeigt die chemische Untersuchung.

Aus dem Gesagten ergibt sich nun, daß die von Nobili auf Platin- Stahl- und Eisenplatten hervorgebrachten Farben nicht von Essigsäure und Sauerstoff herühren, die dieser Naturforscher innig an der metallischen Oberfläche haften läßt, sondern es hat diese Farbenerscheinung, wie Hr. Faraday ganz richtig annimmt, ihren Grund in einer dünnen Schicht von Bleihyperoxyd, die sich über die genannten Metallplatten hinzieht. Wenn Nobili wußte, daß der braune Ueberzug, welcher sich in einer Bleizuckerauflösung um den positiven Platindraht anlegt, Bleihyperoxyd ist, so kann man in der That nicht begreifen, wie dieser berühmte Naturforscher eine so sonderbare und gesuchte Ansicht über die chemische Beschaffenheit seiner irisirenden Metallflächen aufstellen konnte. Einen entfernten Grund für dieselbe konnte Nobili allerdings in dem Umstande finden, daß Stahl- und Eisenplatten sich ganz wie diejenigen von Platin verhalten. Da nämlich die leicht oxydirbaren Metalle, functioniren sie an der Säule als positiver Pol, mit dem Sauerdes in der Bleisalzlösung zersetzten Wassers sich

chemisch verbinden, und eben dadurch das bekannte Farbenphänomen verhindern, das Eisen aber ein solches leicht oxydirbares Metall ist, so könnte man wohl auf den Gedanken kommen, daß das positive Eisen mit dem ausgeschiedenen Sauerstoff auf eine andere, als die gewöhnliche chemische Weise sich vereinigte, das Metall also nicht eigentlich oxydirt, und das Irisiren der Oberfläche des Eisens sowohl als derjenigen des Platins bedingt würde durch eine an derselben innig haftende Sauerstoff- und Säureschicht. Hätte aber der Physiker den Chemiker zu Rath gezogen, so würde jener von seiner irrthümlichen Meinung zurückgekommen seyn.

Es fragt sich nun, warum das Eisen, trotz seiner großen Oxydirbarkeit unter den angegebenen Umständen, wie Platin sich verhält, d. h. die Bildung des Bleihyperoxydes gestattet. Ohne allen Zweifel steht dieses abnorme Verhalten jenes Metalles in dem engsten Zusammenhange mit seiner Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen chemisch indifferent gegen den Sauerstoff zu werden; es ist, mit anderen Worten, das fragliche Verhalten eine ganz einfache Folge der Passivität des Eisens.

Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung liefert die von mir zuerst gemachte Beobachtung, daß das genannte Metall, wenn es als positiver Pol einer Säule dient, vollkommen chemisch unthätig gegen den an ihm ausgeschiedenen Sauerstoff ist, und sich in dieser Beziehung ganz so wie Platin verhält <sup>1)</sup>.

1) Siehe meine Abhandlung in No. 7, 1836, der Annalen. Wendet man nun als elektrolytische Flüssigkeit eine Bleizuckerlösung an, so wird in Folge des Stromes, welcher durch den positiven Eisendraht geht, dieser gegen den elektrisch ausgeschiedenen Sauerstoff passiv, und letzterer müßte Gasform annehmen, übt das in der Auflösung enthaltene Bleioxyd nicht eine chemische Anziehung auf ihn aus, kraft welcher sich nun eben das Bleihyperoxyd bildet. Ganz der gleiche Vorgang findet statt bei den Nobili'schen Versuchen, bei denen die Stahl- und Eisenplatten die Rolle unseres positiven Eisenpoldrahtes spielen.

X. *Eine neue Volta'sche Batterie, eine Abänderung der von Hrn. Faraday empfohlenen; von Hrn. James Young,*

Assistent im Fache der Chemie an der Anderson'schen Universität zu Glasgow.

(*Phil. Mag. Ser. III Vol. X p. 241.*)

Eine gut wirkende Batterie von einer bedeutenden Anzahl Plattenpaare, geordnet nach dem Princip der Volta'schen Säule oder des Cruickshanks'schen Trog-Apparats, ist ein Instrument, welches täglich gebraucht wird, um die chemischen Zersetzungen und die übrigen Wirkungen der strömenden Elektricität, die eine hohe Spannung erfordern, zu erläutern. Verschiedene Constructionen dieser Batterie sind im Gebrauch, von denen wir nur die ursprünglich vom Dr. Hare angegebenen nennen wollen, deren Werth von den Physikern erst erkannt worden ist, nachdem Hr. Faraday ihn deutlich dargethan hat <sup>1</sup>). Hr. Faraday giebt indessen zu, dafs in der Construction ein Mangel vorhanden sey. Um den metallischen Contact zwischen den benachbarten Platten zu verhüten, sind Scheiben von Packpapier zwischen dieselben eingeschoben. Das Papier sättigt sich nun mit der zur Ladung angewandten Säure, und sie kann nicht ausgewaschen werden, vielmehr bleibt diese darin, und wenn die Säule bei Seite gestellt wird, bewirkt sie eine Auflösung des Kupfers, weil das Zink dabei nicht mit der Säure und dem Kupfer in Kette bleibt, letzteres also nicht mehr geschützt ist. Ueberdies müssen diese Papierscheiben von Zeit zu Zeit erneuert werden, so dafs das Instrument nur ein temporäres wird. Freilich  
kön-



können auch Glas- oder Porcellanplatten zwischen die benachbarten Kupferplatten gestellt werden; allein diese sind unbequem, und führen uns im Grunde auf die alte Construction von Trögen mit gesonderten Zellen zurück. Ueberdies ist zu bemerken, daß diese Kupferflächen mit dem Papiere zwischen ihnen verloren sind, und nichts zur Anhäufung der Electricität beitragen.

Nachdem ich mehre Batterien mit dazwischen gelegtem Papier construirt, und dabei die von diesem herbeigeführten Nachteile genugsam erfahren hatte, verfiel ich auf eine Anordnung der Platten, die keine Zwischenpapiere erfordert, und bei welcher beide Flächen, sowohl der Kupfer- als der Zinkplatten, wirksam sind. Innerhalb der letzten achtzehn Monate habe ich einige Dutzend solcher Instrumente verfertigt und sie experimentell mit eben so großen Batterien von der Hare'schen Construction verglichen. Dadurch bin ich im Stande zu behaupten, daß beide Arten von Batterien mit gleicher Zinkfläche auch eine in Menge und Spannung gleiche Electricität geben, daß aber bei der neuen Construction dieselbe Wirkung mit der halben Menge von Kupferplatten erreicht wird, eine Folge davon, daß beide Seiten der Kupferplatten den Zinkflächen gegenüber stehen. Diese neue Construction, glaub ich, besitzt alle von Hrn. Faraday bezeichneten Vorzüge des dicht Zusammenliegens der Platten und der Gedrungenheit des Hare'schen Apparats, ohne den großen und anerkannten Nachtheil des dazwischengelegten Papiers zu haben.

Das Zinkblech, welches zu dieser Batterie angewandt werden soll, wird erstlich zu langen Streifen von der beabsichtigten Breite der Platten zerschnitten. Gesetzt diese Streifen seyen zwei Zoll breit; dann werden sie in Stücke von fünf Zoll Länge getheilt, und ein Stück von ihnen ausgeschnitten, wie es Fig. 1 Taf. III zeigt, so daß man zwei Quadrate von zwei Zoll in Seite, die in *A* zusammenhängen, und von denen eins bei *B* einen

Auswuchs besitzt. Ganz eben so wird das Kupferblech zerschnitten. Fig. 1 stellt daher sowohl eine einzelne Zinkplatte als eine einzelne Kupferplatte vor. Darauf wird die Platte gebogen, wie es Fig. 2 zeigt. Fig. 3 zeigt zwei verbundene Platten, eine von Kupfer *C* und eine von Zink *Z*, einzeln genau von gleicher Gestalt, aber umgekehrt gestellt gegen einander. Die hervorragenden Stücke *BB* sind zusammengelöthet, und dies ist die einzige metallische Berührung, die zwischen ihnen stattfindet. Fig. 3 stellt daher ein einziges Plattenpaar vor. Jedes Paar ist auf dieselbe Weise verfertigt. Will man mehre Plattenpaare zu einer Batterie verbinden, so stellt man sie so in einander, daß eine Kupferplatte zwischen je zwei vereinte Zinkplatten zu stehen kommt, und eine Zinkplatte zwischen je zwei vereinte Kupferplatten. Leicht begreiflich ist, wie man diese Zusammenstellung mit den in der Hand gehaltenen Platten vornehmen kann, aber es ist schwer zu beschreiben. Am positiven Ende der Batterie befindet sich eine einfache Kupferplatte, welche oben an die letzte kupferne Doppelplatte festgelöthet ist, wie aus Fig. 4 erhellt, welche drei richtig geordnete Plattenpaare zeigt, so wie die Art, wie sie von einem Holzrahmen gehalten werden. Dieser Rahmen besteht aus zwei Querstäben *ee*, *e'e'* vorn und eben so vielen hinten, die schwalbenschwanzartig in Bretter eingelassen sind. Die Rillen in den Querstäben zur Aufnahme der Ränder der Platten werden gebildet, indem man die Stäbe neben einander legt und etwa von Zoll zu Zoll quer über etwas in dieselben einsägt, so daß man eine Reihe paralleler Einschnitte bekommt. Durch diesen Rahmen erhalten wir eine weit größere Sicherheit, daß die benachbarten Platten nicht in metallische Berührung kommen, als es bei der Hare'schen Construction mit den leicht herausgleitenden Korkkeilen der Fall ist.

Der Rahmen mit den Platten wird in einen Trog gestellt, der von Holz oder Steingut seyn kann, und die ende Flüssigkeit enthält. Hare's Vorrichtung der

Axendrehung zweier an einander sitzender Tröge kann bei dieser Batterie beibehalten werden; allein ich habe es vortheilhafter gefunden, einen einzigen Trog mit einem Rahmen anzuwenden. Zwei Schnüre, an den Brettern des Rahmens und den beiden Rollen einer Winde (Fig. 5) befestigt, dienen dazu, den Rahmen mit der Batterie aus der Flüssigkeit zu heben. Wenn sich die Axe der Rollen (ein starker Draht) auf seinen Trägern ein wenig hin- und her schieben läßt, so ist es leicht, mittelst eines hervorragenden Pflocks *P*, welcher in ein Loch an der Seite einer der Rollen paßt, den Rahmen erforderlichen Falls über dem Trog und außerhalb der erregenden Flüssigkeit festzuhalten. Die Gestalt des Trogs, welcher den Rahmen mit den Platten aufnehmen soll, richtet sich übrigens nach den Zwecken, die man mit der Batterie erreichen will.

Beim Vergleiche der eben beschriebenen Batterie mit der Hare'schen oder irgend einer anderen, hat man zu bemerken, daß die Platten oder Elemente der Batterie sämmtlich doppelt so groß sind, als es scheint, oder daß man bei dieser Construction die halbe Anzahl von Platten besitzt, aber Platten von doppelter Größe, als die in den alten Batterien von derselben Gestalt.

Eine kleine Batterie von dieser Construction mit 12 Paaren zwei Zoll breiter Platten (der vorhin als Beispiel genommenen Größe) wird von einem 8 Zoll langen Trog aufgenommen, und entwickelt, wenn man sie mit einem Gemisch von 1 Unze Schwefelsäure,  $\frac{3}{4}$  Unze Salpetersäure und 24 Unzen Wasser ladet, und ihre Enddrähte an ein Faraday'sches Volta-Elektrometer <sup>1)</sup> löthet, sechs bis sieben Kubikzoll des Gasgemisches in drei bis vier Minuten, ist also mehr als hinreichend, die Wasserzersetzung in einem bedeutenden Maasstabe zu zeigen.

Es ist zweckmäfsig, die Zinkplatten aus möglichst dickem Blech zu verfertigen; zu den Kupferplatten reicht

1) Annal. Bd, XXXIII S. 316.

aber das dünnste Blech aus, da sie so gut erhalten werden. Wenn die Zinkplatten abgenutzt sind, lassen sich die hölzernen Querstäbe leicht aus den Endbrettern ziehen und die Elemente der Batterie von einander nehmen. Man löthet dann neue Zinkplatten an die alten Kupferplatten und stellt das Ganze in dem alten Rahmen wieder auf.

**XI. Uebèr die Wirkungen einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd geladenen Voltaschen Säule; von Hrn. Warren de la Rue.**

(Mit einigen Abkürzungen aus dem *Phil. Magaz. Ser. III Vol. X p. 244.*)

Wenn man die Pole einer Batterie durch einen Draht von bestimmter Länge verbindet, so wird dieser Draht bekanntlich glühend, und bleibt es eine außerordentlich kurze Zeit nach Eintauchung der Batterie in eine Säure. Wird aber die Säule mit unverbundenen Polen in die Säure getaucht, einige Minuten darin gelassen und nun mit einem Draht von gleicher Länge geschlossen, so geräth dieser durchaus nicht in's Glühen <sup>1)</sup>. Da im letzteren Fall, vor der Verbindung der Pole, kein Zink auf die Kupferplatten abgesetzt worden seyn kann, so folgt, daß die Abnahme der Kraft aus irgend einer anderen Ursache entspringen muß. Im Moment der Eintauchung in verdünnte Säure (Schwefelsäure) wird die Elektrizität erzeugt durch die Verbindung der Säure mit der Portion von Oxyd, welche in vollkommener Berührung mit der Zinkplatte ist. Nachdem diese dünne Oxydschicht entfernt ist, wird die Zinkplatte auf Kosten des Wassers

1) Die Batterie erlangt aber ihre Kraft wieder, wenn man die Platten der Luft aussetzt.

oxydirt; Wasserstoff in Freiheit gesetzt, und, da dieses Gasform annimmt, eine große Portion der Elektrizität dadurch fortgeführt.

Wenn man schwefelsaures Kupferoxyd statt einer Säure zur Ladung der Batterie anwendet, so wird dem Zink der Sauerstoff durch das Kupferoxyd zugeführt. Es findet daher keine Gasentwicklung statt <sup>1)</sup>, und die Wirkung wird demnach stetig, indem sie der bei Eintauchung in die Säure momentan erzeugten vollkommen gleich bleibt. Die Schmelzung metallener Spitzen von *sehr großen Dimensionen*, die Zersetzung fixer Alkalien u. s. w. die ich in meiner früheren Mittheilung als die Wirkungen einer Voltaschen Batterie von 100 Paaren nach Cruickshanks'scher Construction anführte, lassen sich nicht durch dieselbe Batterie hervorbringen, wenn sie mit Säure geladen ist, weil die momentane Kraft erschöpft ist, ehe die Batterie zur Wirksamkeit gebracht werden kann <sup>2)</sup>

- 1) Eine äußerst geringe Menge, erzeugt durch örtliche Wirkung, kommt nicht in Betracht.
- 2) Die erwähnte Batterie bestand aus 100 Paaren, von denen jede Platte der erregenden Flüssigkeit eine Oberfläche von 25 Quadratzoll darbot. Die Flüssigkeit bestand aus einer kalten gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, der auf drei Gallonen zwei Unzen Salpetersäure zugesetzt war, um die Platten rein und oxydfrei zu halten. In der ersten halben Stunde war die Wirkung der Batterie außerordentlich schwach; allein von da ab fing sie an zu steigen, und drei Viertelstunden nach der Ladung hatte sie ihr Maximum erreicht.

Sie brachte nun *Kohlenspitzen* auf einen Abstand von drei Achtelzoll lebhaft und anhaltend zum Glühen (bei vorheriger Eintauchung der Kohlenspitzen in eine Lösung von salpetersaurem Strontian mit Karmoisinfarbe); — Platindraht von  $\frac{1}{4}$  Zoll Dicke schmolz; — Stahldraht von  $\frac{1}{4}$  Zoll Dicke schmolz und verbrannte; — auch mehre andere Metalle wurden verbrannt, Aetzkali und Wasser zersetzt.

Hr. Taylor (aus dessen Zeitschrift, *Ser. III Vol. IX p. 485* das Obige entlehnt ist) bemerkt hierzu sehr richtig, es fehle bei Aufzählung dieser Wirkungen doch aber ganz und gar der Beweis,

Folgender Versuch wurde angestellt, um die Wirkung der Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch Zink bei einer Batterie zu ermitteln. Fig. 10 Taf. I stellt eine der Zinkplatten der Batterie dar; um dieselbe sind bei *a* vier 0,1 Zoll dicke Kupferdrähte gelegt, und mit ihren Enden durch einen Tropfen Schnellloth an den Platten befestigt. Fig. 11 zeigt die Zinkplatte, umgeben von Kupfer, wie bei Wollaston's Construction. Die Batterie besteht aus zwölf solchen Elementen. Offenbar finden in jeder Zelle vier schwache örtliche Ströme statt; allein dennoch wird die Kraft des Hauptstroms verstärkt, und nicht geschwächt, wie man wohl glauben könnte. Wegen der Nähe der Kupferdrähte an der Zinkplatte findet daselbst keine Ablagerung von Kupfer auf die Zinkplatte statt, vielmehr haftet es an den Kupferdrähten mit solcher Stärke, daß es äußerst schwer davon zu entfernen ist.

Ich finde, daß amalgamirtes Zink die Kraft der Batterie außerordentlich erhöht und die starke Anhaftung des Kupfers an den Zinkplatten verhindert, so daß diese leicht zu reinigen sind. Ich besitze eine Batterie von 30 Paaren vierzölliger Platten mit amalgamirtem Zink, welche sich für den Gebrauch von schwefelsaurem Kupferoxyd sehr gut eignet; sie kostet weniger als irgend eine der jetzt gebräuchlichen, und besitzt den großen Vorzug, daß das Zink, wenn es abgenutzt ist, leicht ersetzt werden kann. Fig. 6 zeigt die Zinkplatte; sie muß

daß die Kupfervitriollösung einen practischen Vorzug habe vor irgend einer anderen Lösung. Es ist dieß um so zweifelhafter, als Hr. De la Rue selbst anführt, seine Batterie habe gleiche Stärke behalten, nachdem schon ein beträchtlicher Theil des in der Lösung enthaltenen Kupfervitriols in Zinkvitriol verwandelt worden sey. In theoretischer Beziehung gewähren indess solche mit Metallsalzen geladenen Batterien viel Interesse und sicher manchen Anknüpfungspunkt zu belehrenden Untersuchungen; aus diesem Gesichtspunkt haben wir nicht versäumen wollen, die Leser mit diesen Aufsätzen bekannt zu machen. P.

oben bei *A* verzinnt werden, ehe man den Rest der Platte amalgamirt. *BB* sind zwei Holzstücke, die an einer Seite 0,75 Zoll tief eingefurcht sind, und dazu dienen, die Zinkplatte in der gehörigen Stellung festzuhalten, wie es Fig. 7 zeigt, fünf Zoll im Quadrat und ein Zoll weit. *EE* sind zwei Henkel von Kupfer, durch welche die Zelle an ihrem Ort gehalten wird. *A* ist ein Kupferstreifen, welcher durch Schnellloth mit dem Zink der benachbarten Zelle verbunden ist. Auswendig sind die Zellen angestrichen, um sie gegen die Wirkung der Säure zu schützen. Die Zinkplatten gehen nur so weit hinab, daß sie noch 0,75 Zoll vom Boden abstehen, damit Raum für den aus der Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds entspringenden Bodensatz übrig bleibe. Die Zellen werden an den Henkeln *EE* von einem langen Holzrahmen getragen und mittelst durch sie geschlagener Stifte an ihren Ort gehalten, wie Fig. 9 zeigt; Fig. 8 zeigt eine Vorrichtung, mittelst welcher die Ladung erneuert werden kann, während die Batterie in Wirksamkeit ist. Oben an jeder Zelle kann eine Lippe oder Rinne *L* angebracht seyn, einen Viertelzoll tief, und diese muß über einem den Rahmen entlang laufenden hölzernen Kanal herunterhängen. Die Lösung wird dann erneut durch einen Trichter mit langem Halse, dessen unteres Ende fest auf den Boden der Zelle gesetzt wird. Wenn nun frische Lösung eingegossen wird, fließt die alte durch die Rinne in den Kanal.

**XII. Ueber Auffindung kleiner Mengen von Chlormetallen in grossen Mengen von Brom- und Jodmetallen; von Heinr. Rose.**

**E**s ist sehr leicht, kleine Mengen sowohl von auflöslichen, Jodmetallen als auch selbst von Brommetallen in grossen Mengen von Chlormetallen zu entdecken. Bei weitem schwerer ist es indessen umgekehrt, in grossen Mengen von Brom- oder Jodmetallen sehr kleine Mengen von Chlormetallen aufzufinden, Sowohl Jodkalium als auch Bromkalium und Bromnatrium kommen jetzt im Handel vor, und können aus Fabriken bezogen werden. Es ist daher nöthig, sie vor der Anwendung einer Prüfung hinsichtlich ihrer Reinheit zu unterwerfen.

Bei der Prüfung eines aus einer chemischen Fabrik bezogenen Bromnatriums, das zu wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden sollte, bei denen jede Spur von Chlor sorgfältig vermieden werden mußte, stiess ich auf grosse Schwierigkeiten, und erst nach mannigfaltigen Untersuchungen, die alle nicht ihren Zweck erfüllten, gelang es mir, sehr kleine Mengen von Chlornatrium im Bromnatrium aufzufinden.

Wird Bromnatrium mit einem Ueberschusse von chromsauren Kali gemengt und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure einer Destillation unterworfen, so entwickelt sich nur reines Brom, das in einem Ueberschusse von Ammoniak sich zu einer völlig farblosen Flüssigkeit auflöst<sup>1)</sup>. Behandelt man auf gleiche Weise Chlornatrium, so erhält man bekanntlich chromsauren Chromchlorid, dessen Farbe zwar sehr viel Aehnlichkeit mit der des reinen Broms hat, das aber, in Ammoniak aufgelöst, eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit bildet, in

1) Poggendorff's Annalen Bd. XXVII S. 575.



welcher man durch die gewöhnlichen Reagentien die Gegenwart der Chromsäure leicht entdecken kann.

Um ein Brommetall auf Chlormetall zu prüfen, menge man es daher im gepulverten Zustand mit einem Ueberschusse von gepulverten einfach oder zweifach chromsauren Kali, und schütte das Gemenge durch den Tubulus in eine kleine tubulirte Retorte, welche man mit einer Vorlage mittelst eines Korkes verbunden hat. In der Vorlage befindet sich eine hinreichende Menge von Ammoniakflüssigkeit. Man gießt darauf durch den Tubulus einen Ueberschuss von concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure, und erwärmt die Retorte. Man hat nur darauf zu sehen, daß Ammoniak in der Vorlage in Ueberschuss vorhanden sey, und kann dann selbst mit sehr kleinen Mengen arbeiten. Es ist selbst nicht einmal rathsam, große Quantitäten anzuwenden, weil in diesem Falle durch starkes Aufschäumen ein Uebersteigen des Inhalts der Retorte erfolgen könnte.

Bei Anwendung von nur 0,012 Grm. Chlornatrium, gemengt mit 0,640 Grm. Bromnatrium, bekam ich schon Anzeigen von Chromsäure im Ammoniak, doch in diesem Falle noch nicht durch gelbe Färbung desselben, sondern erst dadurch, daß ich die ammoniakalische Auflösung bis zur Trockniß abdampfte, und den geglüheten Rückstand mit Phosphorsalz auf Kohle der Löthrobrflamme unterwarf. Bei größeren angewandten Mengen würde ich aber auch bei einem noch geringeren Verhältniß von Chlornatrium zum Bromnatrium eine gelbliche ammoniakalische Auflösung erhalten haben. — 0,053 Grm. Chlornatrium, gemengt mit 0,580 Grm. Bromnatrium, gaben eine deutlich gelb gefärbte ammoniakalische Flüssigkeit. Wurde die Menge des Chlornatriums noch vermehrt, so wurde dieselbe stärker gelb <sup>1</sup>).

1) Durch die beschriebene Methode zeigte sich ein nicht unbedeutender Chlorgehalt in einem Bromnatrium, welches aus einer chemischen Fabrik erhalten worden war.

Ich hoffte diese Methode anwenden zu können, um quantitativ mittelbar durch die erhaltene Chromsäure die Menge des Chlors in einem Gemenge von Chlor- und Brommetall bestimmen zu können. Ich hatte deshalb einige Versuche unternommen, aber die Resultate derselben waren meiner Erwartung durchaus ungünstig.

Bei der Bildung des chromsauren Chromchlorids entwickelt sich eine bedeutende Menge von Chlor. Ich hoffte, daß bei einem Ueberschuß von chromsauren Kali und Schwefelsäure gegen das Chlormetall das freie sich entwickelnde Chlorgas in einem bestimmten Verhältniß zum Chlor im chromsauren Chromchlorid stehen würde, und daß es dann leicht seyn müßte, aus der erhaltenen Menge von Chrom die des Chlors zu berechnen. Indessen bei zwei Versuchen, die mit gleicher Genauigkeit ausgeführt wurden, erhielt ich so verschiedene Mengen von Chrom, daß daraus unzweideutig hervorging, daß jene beide Mengen von Chlor in keinem bestimmten Verhältnisse zu einander stehen konnten. Bei einem Versuche erhielt ich, nachdem die erhaltene Chromsäure in Chromoxyd verwandelt worden war, 0,136 Grm. Chromoxyd aus 0,820 Grm. Chlornatrium, während in einem zweiten Versuche 1,223 Grm. Chlornatrium nur 0,327 Chromoxyd gaben <sup>1)</sup>.

1) Bei meiner Untersuchung des Wassers des Elton-Sees im asiatischen Rußland (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXV S. 169) konnte ich in demselben nicht mit Sicherheit einen Bromgehalt angeben, weil mir zu kleine Mengen des Wassers zu Gebote standen. Ich mußte die Untersuchung auf Brom fast darauf beschränken, daß ich das bei den Analysen erhaltene Chlorsilber in einer Atmosphäre von Chlorgas schmolz, wodurch weder eine Gewichtszunahme noch eine Entwicklung von Brom bemerkt werden konnte. Später indessen theilte der so rühmlichst bekannte Chemiker Hr. Hermann in Moskau dem Herausgeber dieser Annalen mit, daß das Wasser des Elton-Sees allerdings Brom enthalte, und daß dasselbe sich auf die bekannte Weise durch Aether nach einem Zusatz von Chlorwasser auffinden ließe,

Wenn Jodkalium mit einem Ueberschusse von chromsauren Kali gemengt, mit Schwefelsäure erhitzt wird, so entwickelt sich nur Jod. Wenn ein Gemenge von Jodkalium mit Chlorkalium oder Chlornatrium auf gleiche Weise behandelt wird, so erhält man kein chromsaures Chromchlorid, sondern es entwickelt im Anfange Chlorgas, und später zeigt sich Joddampf, so daß sich kein Chlorjod bildet. Nur wenn die Menge des Chlormetalls sehr überwiegend ist, zeigt sich chromsaures Chromchlorid. Sind 12 Gewichtstheile Jodkalium mit 60 G. Th. Chlorkalium gemengt, so zeigt sich die ammoniakalische Flüssigkeit schon schwach gelblich gefärbt, was im hohen Grade der Fall ist, wenn gleiche Theile von Jod- und Chlorkalium angewandt werden. Sind aber 12 Th. Jodkalium mit 20 bis 30 Th. Chlorkalium gemengt, so erhält man keine Spur von Chrom in der ammoniakalischen Flüssigkeit.

Durch dieses sonderbare Verhalten ist es nicht möglich, einen Gehalt von Chlorkalium im Jodkalium auf die Weise zu entdecken, wie man ersteres im Bromkalium finden kann. Die beste Methode, Jodkalium auf kleine Mengen von Chlormetall zu untersuchen, ist nach meiner Ansicht folgende, die sich auf die schon von Gay-Lussac beobachtete große Schwerlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak gründet: Man setzt zur Auflösung des Salzes so lange salpetersaure Silberoxydauflösung, als noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird, und darauf Ammoniak im Ueberschusse. Entsteht, nach Um-

eine Probe, welche ich freilich wegen Mangel an Material nicht anstellen konnte. Die quantitative Analyse des Wassers erleidet hierdurch indessen keine Aenderung, weil wir noch keine Methode kennen, durch welche sehr kleine Mengen von Brom quantitativ vom Chlor geschieden werden können, und die Menge des ersteren doch so gering ist, daß das bei der Analyse erhaltene Chlorsilber, welches die ganze Menge des Broms enthalten mußte, sein Gewicht nicht veränderte, als es in Chlorgas geschmolzen wurde.

schütteln und Filtriren, in der filtrirten Flüssigkeit, durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure, nur eine Opalirung, so war das Jodkalium entweder ganz oder doch fast ganz rein von Chlormetall, dessen Gegenwart sich, nach der Uebersättigung durch Salpetersäure, durch einen Niederschlag von Chlor Silber zeigen würde.

### XIII. Ueber den aus mikroskopischen Kieselorganismen gebildeten Polirschiefer von Oran in Afrika; von C. G. Ehrenberg.

(Aus den Berichten der K. Preuss. Academie der Wissenschaften.)

Die Mittheilungen über die fossilen Infusorien fahren fort ein rasches Wachsthum dieser Kenntnisse herbeizuführen <sup>1)</sup>. Wie Hr. Retzius die Aufmerksamkeit auf die nordische efsbare Infusorienerde gelenkt hat, welche Hr. E. in fast ganz gleicher Art neuerlich in einer Erde aus Liefland bei Kymmene Gärd, mit noch zahlreicheren *Fichten-Pollen* untermischt, wieder gefunden, so wird durch Hrn. Agassiz, Correspondenten der Academie, dieselbe von Neuem fruchtbar auf den Polirschiefer von Oran geführt, welchen er als aus scheibenförmigen, sehr regelmäßig zelligen Körpern bestehend erkannte, und in dessen Mitte er Abdrücke eines von ihm benannten Fisches, der *Alosa elongata*, fand. Hr. Agassiz hat eine Probe dieser Substanz und mühsame, von Hrn. Schimper entworfene Skizzen der beobachteten zelligen Scheiben beigefügt, welche die Regel der Zellenordnung erläutern. Folgendes ist das Resultat weiterer Untersuchungen dieser Substanz von Hrn. Ehrenberg.

Der Polirschiefer oder Tripel aus Oran scheint darüber zu entscheiden, worüber man neuerlich sehr im

1) *Annal.* Bd. XXXVIII S. 213, Bd. XXXIX S. 101 u. Bd. XXXX S. 148. P.

Zweifel war, ob der Name *Terra tripolitana* des Tripels im Mittelalter sich auf das Tripolis der Berberei oder das in Syrien beziehe. Von Syrien kennt man noch keinen Polirschiefer in seinen geognostischen Verhältnissen; aber so ist denn durch diesen bei Oran vorkommenden entschieden, daß es in der Berberei dergleichen giebt. Die Venetianer sollen ihn (nach Fougeroux) später aus Corfu bezogen haben, wodurch der tripolitane ganz in Vergessenheit gerieth, und die levantische Schifffahrt anderen herbeiführte.

Außer dieser geschichtlichen Seite gewährt die von Hrn. Agassiz übersandte Probe noch vielfaches anderes Interesse. Die Masse aus Oran wird vorherrschend von den schon erwähnten kleinen zelligen flachen Schüsseln (Scheiben) gebildet, welche der, bisher nie fossil gesehenen Familie der gepanzerten Wechselthiere (*Arcellina*) angehören könnten, da sie sich ungezwungen in ihrer Form und zelligen Bildung an *Arcella vulgaris* der Jetztwelt anschließen (*Arcella? Patina*), welche erstere aber einen Hornpanzer, keinen Kieselpanzer besitzt. Außer dieser *Arcella* ließen sich noch 9 verschiedene organische Formen unterscheiden. Besonders merkwürdig ist das erste Vorkommen mehrerer Formen, für die es keine lebende Gattungstypen giebt, die also neuen, nur fossilen, Generibus angehören; eine bisher bei den fossilen Infusorien unerhörte Erscheinung. Zwei derselben, welche Hr. E. *Actinocyclus* nennt, gleichen großen Gallionellen mit strahlenartigen inneren Kammern, deren Zwischenwände, wie Speichen eines Rades, von zwei seitlichen runden und zelligen Platten eingeschlossen sind. Diese Bildung der Fossilien wirft ein neues Licht auf die Organisation der mit mehrfachen Oeffnungen im Kreise versehenen kleinen lebenden Gallionellen. Mit sechs Zwischenwänden erscheint 1) *Actinocyclus senarius*; mit acht 2) *Act. octonarius*. Ganz auffallend sind ferner zwei durchbrochene und stachelige Formen, deren eine dem lebenden *Arthrodesmus truncatus* nahe kommt, sich

aber durch ein netzartiges Kieselgeripp ganz und gar unterscheidet. Sie werden als 3) *Dictyocha Speculum* und 4) *D. Fibula* bezeichnet. Eine fünfte Form ist *Gallionella sulcata*, eine ausgezeichnete neue Art der bekannten Gattung. Ueberdies fanden sich selten 6) und 7) zwei *Naviculae*, und 8) wohl eine *Synedra*, welche nicht genau bestimmbar waren, mit 9) Kieselnadeln von Spongillen.

Die *Arcella? Patina*, als Hauptform, fand Hr. E. schon früher in einem mergelartigen Polirschiefer von Zante, welcher auf dem Königl. Mineralien-Cabinet vorhanden ist, sah sie aber nur als Fragmente. Dieser griechische Polirschiefer ist daher wohl identisch mit dem sogenannten venetianischen Tripel der früheren Zeit. Seine Hauptmasse sind unregelmäßig punktirte sehr feine Blätter (einer *Spongia?*) mit Kieselnadeln von Spongillen, und vielleicht noch einer dritten Art von *Dictyocha*, welche einer *Navicula* ähnlich ist.

---

#### XIV. Ueber den Jura in Deutschland; von Leopold v. Buch.

(Aus den Berichten der K. Preuss. Academie der Wissenschaften.)

---

Der deutsche Jura in Schwaben und Franken ist eine ununterbrochene Fortsetzung des Jura der Schweiz. Seine äußere Form ist die eines Festungsglaci's mit einem sanften Abfall nach Aufsen, mit einem steilen Absturz gegen das Innere. Ihm gegenüber steht ein ähnlicher französischer Jura, an der rechten Seite der Saone herauf, und an der linken Seite der Meurthe und der Mosel herunter. Die Abstürze beider Gebirge sind gegen einander gekehrt, und der Raum, den sie zum größten Theil umgeben, ist im nördlichen Theile von älteren Grauwacken-

gebirgen fast völlig verschlossen. Das Innere dieses mächtigen Kessels begreift den größten Theil von Burgund und von Lothringen, ganz Elsass, Schwaben, Franken und Hessen. Im Innern finden sich keine Gebirgsarten der Juraformation. Daher waren die Ketten schon ursprünglich in ihrer gegenwärtigen Form, mit ihren kanalartigen Thälern, welche vier oder fünf Mal die ganze Breite der Kette durchschneiden, mit ihren tiefen Buchten und Einschnitten. Dieses ist aber ganz die Form und die Lagerung des großen Corallen-Riffs, das Neu-Holland umgiebt, weshalb man beiden eine ähnliche Entstehungsart zuzuschreiben geneigt wird. Die Kreideformation zieht sich von den äußeren Seiten rund umher an diesem Juragebirge herauf; allein im Innern des umgebenen Landes ist davon keine Spur. Auch hieraus ist eine, wenigstens vor der Kreide schon bestehende wallartige Umgebung ersichtlich.

Der Jura ist durch die Natur in drei Theile gesondert: 1) im schweizer Jura, in welchem die Schichten immer sehr geneigt sind, und langgezogene Grate und Ketten bilden; 2) im schwäbischen Jura, in welchem die Schichten regelmässig und sählig auf einander liegen, und oben ein großes, wenig welliges, über viele Meilen ausgedehntes Plateau bilden; 3) im fränkischen Jura, in welchem die Mitte von ausgedehnten Dolomitmassen eingenommen wird, die auf der Höhe wie Obelisk, Thürme oder gothische Burgruinen hervortreten. Diese Dolomit-Erscheinung fängt fast genau dort an, wo der Jura seine nordöstliche Richtung in eine nördliche ändert. Der Dolomit ist keine neu zugetretene Schicht, es würde eine Schichtenreihe fehlen, wollte man ihn für eine bisher nicht vorgekommene Juraschicht halten. Auch besitzt er keinen eigenthümlichen zoologischen Charakter, und würde schon hierdurch auf seine Entstehung aus der Umwandlung des Kalksteins hinweisen.

Auch in der Höhe oder im Durchschnitt ist der Jura

	Ural.		Altai.	
	Pud.	Pfund.	Pud.	Pfund.
1830	350	33	4	22
1831	357	3	10	22
1832	364	19	22	13
1833	341	34	38	6
1834	309	25	63	37
1835	292	28	93	0
1836	293	26	104	15

Die Platinausbeute des Urals ist seit 1829 im Steigen gewesen. Sie war zwischen 1830 und 1836 jährlich 115 bis 119 Pud. Noch genauere numerische Angaben werden Sie in der neuen Ausgabe meiner *Fragmens asiatiques* finden, die jetzt in Paris erscheint. — Mein Freund und ehemaliger Reisegefährte, Prof. Hofmann in Dorpat (jetzt für Kiew ernannt), hat neuerlichst an der Porphyry-Insel Hochland im Finnischen Meerbusen deutliche Spuren *langsamer Hebung* nachgewiesen, wie man sie an der Schwedischen Küste längst bemerkt hat.

XVI. *Elektrische Funken, erhalten mittelst des Zitterrochens und mittelst der thermo-elektrischen Kette; von Hrn. Santi Linari.*

Professor der Physik an der Universität zu Siena.

(*Compt. rend.* 1837, I, p. 326.)

Bei seinen früheren Versuchen mit dem Zitterrochen (Ann. Bd. XXXVIII S. 291) erhielt Hr. Linari elektrische Funken nur in den Fällen, wo sich die secundären oder Inductions-Ströme des Hrn. Faraday entwickelten, d. h. dann, wenn der den Rücken und Bauch



des Thieres verbindende Draht zu einer dichten Schraube (und um einen Stab von weichem Eisen — *P.*) aufgerollt war. Dieser Draht war an einer Stelle durch einen Napf mit Quecksilber unterbrochen, und wenn man die Oberfläche dieser Flüssigkeit in Schwankungen versetzte, so dafs sie die in sie getauchten Enden des Drahtes häufig verlies, während man zugleich den Fisch zu Entladungen reizte, sah man oft an den Spitzen der Drähte kleine ziemlich leuchtende Funken erscheinen.

Wenn aber der Draht, selbst ein sehr kurzer, in seiner ganzen Länge aus einander gerollt war, d. h. unter den Umständen, unter denen ein gewöhnlicher elektrischer Funken erscheint, erhielt Hr. Linari nichts.

Im October schrieb er, dafs er seitdem glücklicher gewesen sey, dafs er sehr oft Funken erhalten, unter ganz einfachen Verhältnissen, mit einem sehr kurzen Draht, an dem kein Theil auf den andern einwirken konnte. Der einzige Unterschied zwischen dem jetzt und dem früher angewandten Apparat besteht in der Art, wie die kleine Quecksilbermasse gegen die Drahtenden, welche sie verbindet, angeordnet ist. Bei den früheren Versuchen befand sich das Quecksilber, in welches die Drahtenden, einige Linien von einander entfernt, eintauchten, an offner Luft in einem kleinen Napf; bei den neuen Versuchen ist es in einer U-förmig gebogenen Röhre enthalten, deren Biegung es nicht gänzlich füllt. Beide Schenkel sind durch mit Wachs überzogene Pfropfen genau verschlossen, und durch diese gehen die Leitdrähte bis in die Oberfläche des Metalls hinab. Indem man nun, während der Fisch gereizt wird, das Metall in Schwankungen versetzt, bewirkt man die Unterbrechungen des Stroms und die Erzeugung kleiner Funken. Am leichtesten erhält man sie, wenn der Raum über dem Quecksilber in der Röhre luftleer ist.

Hr. Santi Linari meldet auch, dafs er dießmal, mit Hülfe eines sehr empfindlichen Condensators, wahr-

nehmbare elektrische Spannungen erhalten habe. Hebt man die Communication mit dem Deckel auf in dem Augenblick, wo das Thier gereizt wird, so sieht man darauf, wenn der Deckel fortgezogen wird, die Strohhalme des Elektrometers um mehre Grade divergiren. Der Rücken des Thiers giebt positive Elektricität, der Bauch dagegen negative. Bei den Entladungen geht der Strom vom Rücken zum Bauch.

Mittelst sehr feiner Golddrähte hat Hr. Linari in einer Glasröhre salpetersaures Silberoxyd und Wasser durch den Strom des Zitterrochens zersetzt.

Endlich hat ihm das Galvanometer das Daseyn eines Stromes in der vom Elektrometer angezeigten Richtung nachgewiesen, und, wie bei den früheren Versuchen, hat er auch Spuren von *Wärmewirkungen* erhalten.

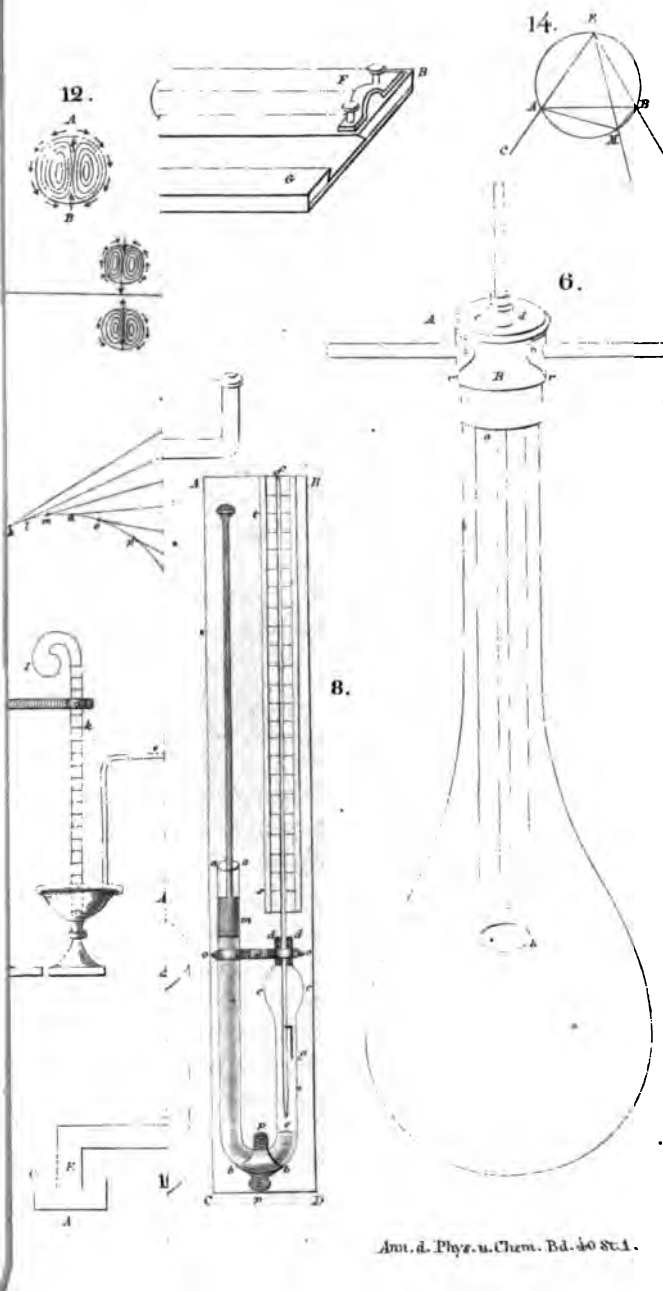
Ferner hat Hr. L. auch die physiologischen Wirkungen untersucht, welche man beobachtet, wenn man das Gehirn des Thiers verletzt, gewisse Nerven durchschneidet u. s. w. Diese Wirkungen stimmen mit dem schon Bekannten überein.

Ein gar nicht damit zusammenhängender Nachsatz beschließt die Abhandlung. Der Funken mittelst secundärer Ströme, welche das Thier erregt, wenn seine Schläge durch einen Schraubendraht geleitet werden, brachte die HH. Antinori und Linari auf den Gedanken zu versuchen, ob sich mittelst eines, um einen Stab von weichem Eisen gerollten Drahts ein Funken mit der thermo-elektrischen Säule erhalten lasse. Der Versuch gelang vollkommen. Eine Säule von 25 Elementen, von deren Enden eins auf 100° und das andere auf 0° gehalten wurde, gab mit einem Draht von 154 Meter Länge einen am hellen Tage sichtbaren Funken. Noch mit einem 15 Meter langen Draht war er sichtbar. (Mehr über diesen merkwürdigen Versuch im nächsten Heft. P.)

---

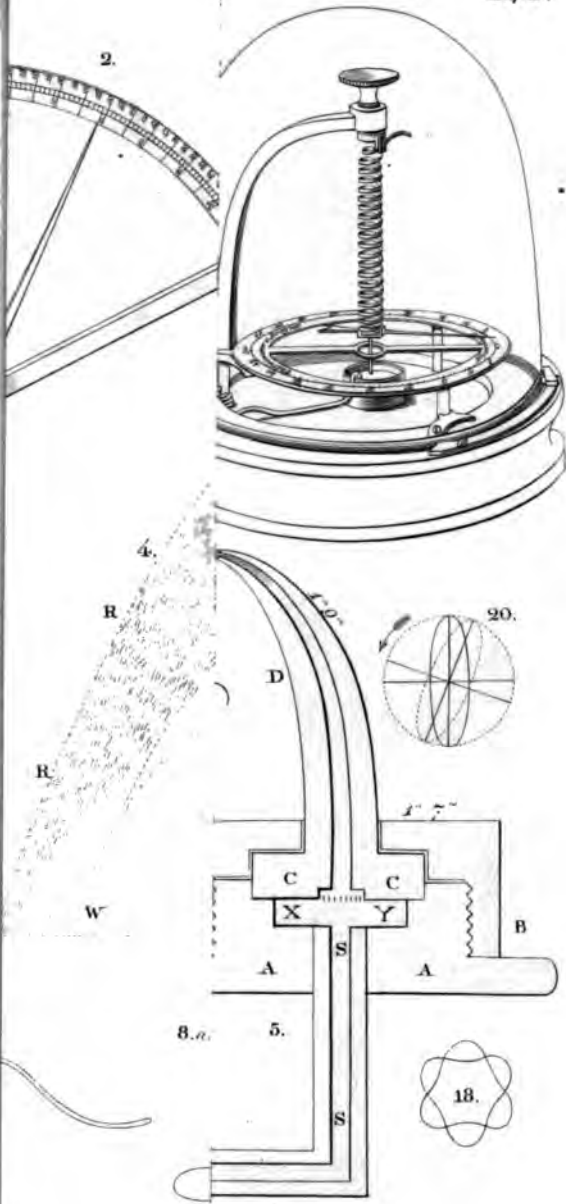
*Berichtigung.* S, 319 unter: »Kälte in Westindien« ist zu lesen +12° C. statt -12° C. Die Temperatur +12° C. darf keinesweges als die niedrigste auf Cuba vorkommende betrachtet werden. Hr. v. Humboldt beobachtete daselbst schon +7°,5 C., Robredo gar 0° (*Relat. hist.* XI, 252), Ehrenberg in Dongola +2°,5 R. (*Annal.* XI, 8).

Taf. I.



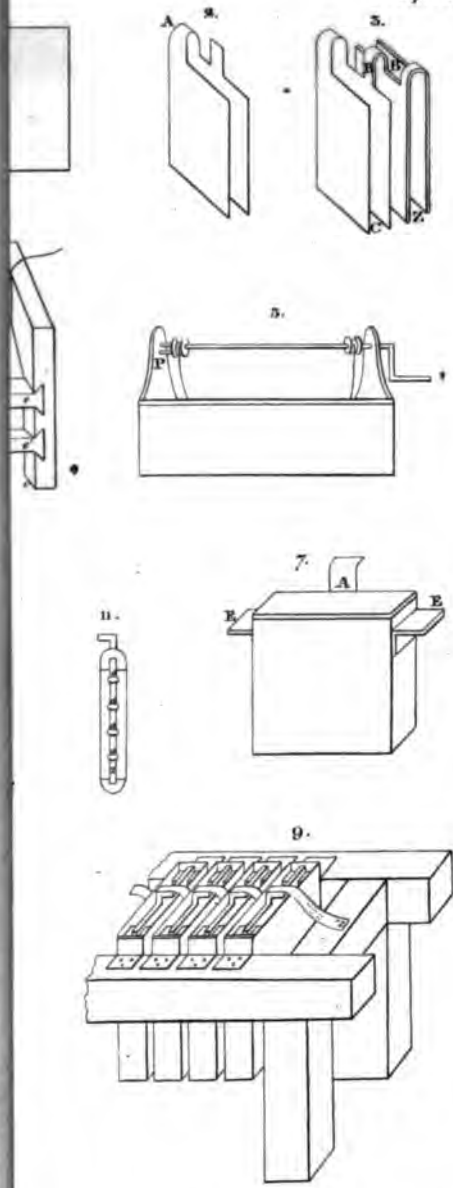


Tab. II.



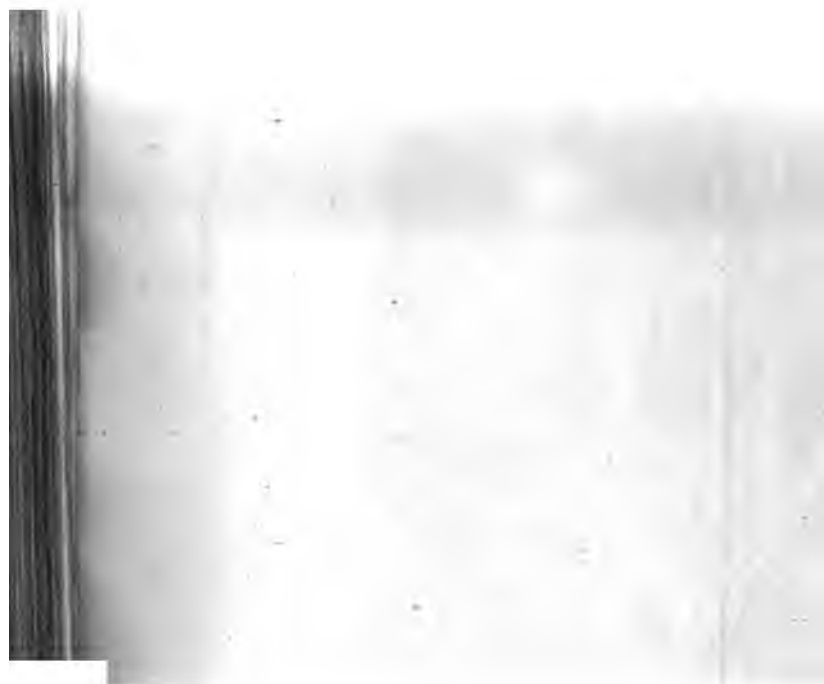


Taf. III.



Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 50. Pt. 4.

Guinand sc.





PHYSICS

53015

A613

V 40

183



