



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

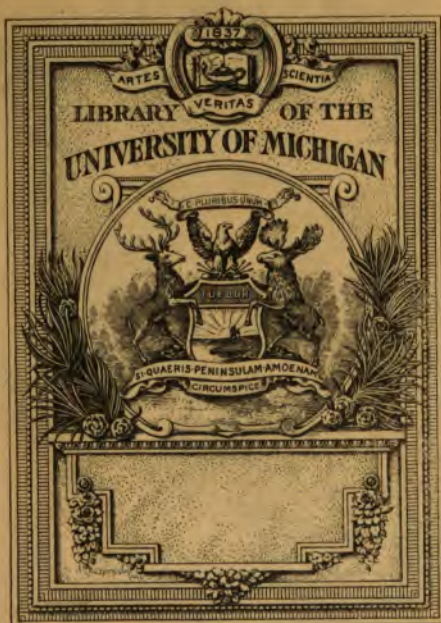
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent 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/>



Chem. Period

QD

1

J862

J o u r n a l
für
Chemie und Physik

in Verbindung
mit
mehreren Gelehrten

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger

und

Dr. Fr. W. Schweigger-Seidel.

XXXXIX. Band.

Mit drei Kupfertafeln.

Halle,

in der Expedition des Vereins zur Verbreitung
von Naturkenntniss.

1827.

J a h r b u c h
d e r
Chemie und Physik

XIX. Band. 625-93

Mit drei Kupfertafeln.

Unter besonderer Mitwirkung

*der HH. Brandes, Becks, Breithaupt, Fechner, Harkort,
Hermann, Hünefeld, Kümtz, Kersten, Liebig, Marx, Nügge-
rath, Ohm, Schübler, Tünnermann, Walchner,
Wetzlar und Wurzer.*

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger

und

Dr. Fr. W. Schweigger-Seidel.

H a l l e,

in der Expedition des Vereins zur Verbreitung
von Naturkenntniss.

1827.

J a h r b u c h
der
Chemie und Physik
für 1827.

Als eine Zeitschrift
des
wissenschaftlichen Vereins
zur Verbreitung
von
Naturkenntniß und höherer Wahrheit

herausgegeben
vom
Dr. J. S. C. Schweigger
und
Dr. Fr. W. Schweigger-Seidel.

Band I.
Mit drei Kupfertafeln,

H a l l e,
in der Expedition des obigen mit den Frankischen
Stiftungen in Verbindung stehenden
Vereins.



DAS JAHRBUCH DER CHEMIE UND PHYSIK
WUENSCHT DER FREUDIGEN ZUSTIMMUNG AL-
LER DEUTSCHEN NATURFORSCHER GEWISS
DEN ZEITPUNCT ZU FEIERN WO EIN BERUEHM-
TER REISENDER DESSEN NAME UNTER DEN
GROESSTEN KENNERN DER NATUR STETS
DANKBAR WIRD GENANNT WERDEN. WIEDER
HEMISCH SICH IN UNSERER MITTE BEFINDET
UM VON NUN AN WENIGSTENS DEN GROESS-
TEN THEIL DES JAHRES ZU VERLEBEN IN SEL-
NEM VATERLANDE DESSEN ZIERDE ER IST.

IN DIESEM SINNE SEY
DAS JAHRBUCH DER CHEMIE UND PHYSIK

MDCCCXXVII

DEM RUHMVOLLEN NAMEN

ALEXANDER v. HUMBOLDT

GEWEIHT.

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

Elektricität und Elektromagnetismus S. 1—53.

1. Einige elektrische Versuche von G. S. Ohm S. 1—8.

Die Prüfung eines von *Davy* gemachten Versuches welcher darzuthun beabsichtigt, daß die Elektricität, während sie die Körper durchströmt, über alle Theile derselben gleichmäßig verbreitet sey 1. Die Magnetnadel im thermomagnetischen Apparate ist ein feineres Thermometer, als man erwarten möchte 6. Ueber Anwendung des Multiplicators bei thermomagnetischen Versuchen 7. Thermomagnetische Bündel (Batterien) und ihre verstärkte Wirkung auf den Multiplicator ebend.

2. Ueber eine neue Klasse elektrochemischer Erscheinungen von *Leopold Nobili* S. 8—22.

Farbige, regelmäßige, elektrochemische Figuren bei Zersetzung verschiedener Flüssigkeiten im Kreise der *Volta'schen* Säule zwischen zwei Conductoren, von welchen der eine zu einer feinen Spitze ausgezogen, der andere in eine platte Scheibe sich endigt 9. Variiren nach der Natur der Metalle und der flüssigen Leiter 10. Einzelne Versuche 11 und ff. von welchen viele, insbesondere solche mit mehreren zu regelmäßigen Figuren angeordneten Spitzen, Erscheinungen lieferten, welche an die Klangfiguren erinnern 14. Es findet die elektrochemische Vertheilung der ausgeschiedenen Substanzen nach einem, dem der Interferenzen analogen, Gesetze Statt 21. Die Entstehung des eleganten Phänomens farbiger Ringe in tausend wechselnder Gestalten bei diesen leicht anzustellenden Versuchen ist vielleicht als ein neues Verfahren metallischer Färbung in den Künsten zu benützen ebend.

3. Elektrometrische Versuche von *Stefano Marianini* S. 22—53.

Ueber das Verhältnisse der Stärke elektromotorischer Apparate zu den dadurch bewirkten Ablenkungen der Magnetnadel 22. Zeigt sich bei kleinern Platten der Oberfläche proportional, nicht so bei größern 23. Versuche mit einem besondern Nebenleiter und Einfluß des Abstandes der beiden an dem Nebenleiter befestigten Enden des Leitungsdrabtes von einander auf die Abweichungen der Magnetnadel 24. Zunahme der Verstärkung der einfachen Kupfer-Zinkkette bei Vergrößerung nicht der Zink-, aber der Kupfer-Fläche 25. Verhältniß der Vermehrung der elektromotorischen Plattenpaare zur elektromagnetischen Wirkung 26. Während bekanntlich (nach *Volta's* Versuchen) die durch das Elektrometer nachzuweisende Elektricität im Verhältnisse der Zahl der Plattenpaare wächst, entsteht eine Schwächung des elektromagnetisch wirkenden Stroms, welche *Marianini* abzuleiten sucht von der Wechsellagerung feuchter und metallischer Leiter 27. Formel

für die dadurch modificirte Wirkung elektromotorischer Apparate 29. Der Einfluss jener Wechsellagerung verglichen mit der Brechung und Rückwerfung des Lichtes 30. Diese Theorie unterstützende Versuche 31. Ueber *Ritter's* secundäre Säule 33. Untersuchungen über die relative elektromotorische Kraft der Leiter erster Klasse 34 ff. Einfluss der Oxydation, 34. Veränderungen der elektromotorischen Kraft durch elektrische Ströme 36. Eine mögliche Quelle der Täuschung bei *Becquerel's* Prüfung des Goldes auf seine Reinheit durch Elektrizität 49. Elektrische Strömungen zwischen verschiedenen Theilen ein und derselben elektrisch geladenen Metallfläche (Bestätigung eines früher angefochtenen *Ritter's*chen Versuchs) 40. Einfluss flüssiger Leiter 43 und der Temperatur auf die Veränderung der elektromotorischen Kraft 45. welche in niedrigeren, aber nicht in höheren Temperaturen dem Wärmezuwachse proportional erhöht wird 46. Versuche zur Bestimmung der relativen elektromotorischen Kraft bei den Leitern erster Klasse 47. Bemerkungen über einzelne Substanzen 48. Apparat aus Passauer Schmelztiegeln und Bleigefäßen 49. Merkwürdiger energischer Strom aus *Blei* und *Zink* 50. Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft der Kohle ebend. Elektromotorische Scale der Leiter erster Klasse 52.

Kohlenstoff und dessen Verbindungen. S. 54—100.

1. Nachträge zu dem Aufsätze über die Formen des Kohlenstoff's (Jahrb. 1826. II. S. 321.) vom Prof. *Marx* in Braunschweig S. 54—57.

Nachträge zu den Verhandlungen über Reduction und Schmelzung der Kohle 54. fortwährende Diamanterzeugung in der Natur 56. Von Explosion begleitete Reduction der Kohle aus ölbildendem Gas durch Chlorin ebend. Explosion eines *Hare's*chen Pyrophors 57. und eines Gemisches von Chlorin und Hydrogen in angeblich zerstreutem Lichte ebend.

2. Ueber die wechselseitige Wirkung von Schwefelsäure auf Alkohol und die Zusammensetzung und Eigenschaften der dadurch entstehenden Producte von *Henry Hennel* S. 58—75.

Notiz über die Schwefelsensäure 58. Analyse des Weinöls, welches eine Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff 61 mit veränderlichem überschüssigen Gehalt einer krystallisirbaren Verbindung letzterer Art 62. Analyse des bei Behandlung des Weinöls mit Kalilauge gebildeten (weinschwefelsauren) Salzes 64. Anmerkung über Sättigungscapacität der Weinschwefelsäure, Anreicherung des Weinöls an die Naphthen und über das Zusammensetzen der Naphthen aus Pflanzensäuren und der Salpeternaphtha 66. ff. Großer Verlust der Schwefelsäure an Sättigungscapacität durch bloße Vermischung derselben mit Alkohol 69. wobei sie theilweis in Weinschwefelsäure übergeht 70. Analyse der Kohlenwasserstoffverbindung im Weinöl 71 und der freiwillig herauskrystallisirenden Krystalle 72, die wahrscheinlich etwas Sauerstoff enthalten 73. Unterschied des Weinöls und der Weinschwefelsäure 74.

3. Ueber die Theorie der Schwefelätherbildung mit Bezug auf die vorstehenden Untersuchungen *Hennel's* von *M. Fechner* S. 75—100.

Zweifach mögliche Erklärung der Aetherbildung beim Gei-

ger'schen Verfahren durch die bloße Wasser anziehende Kraft der concentrirten Schwefelsäure 76. 78. reicht nicht aus für die Fälle, wo auch Weinschwefelsäure sich bildet 69. Ueber die dreifach verschiedenen Fälle der möglichen Wirkungsart der Schwefelsäure auf den Alkohol in dieser Beziehung 79. 83. 86. Warum *Sertürner's* Ansicht über die Constitution der Weinschwefelsäure nicht zulässig 82. Anm. Erklärung der Erscheinungen bei fortgesetzter Erhitzung der Aethermischung, nach Aufhören der Aetherbildung 88. Theorie der Aetherbildung mit Rücksicht auf *Hennel's* Erfahrungen 92; mit Rücksicht auf die frühere Ansicht von der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure 94. Prüfung der von *Thenard* 95, *Sertürner* 96, *Geiger* 98, *Duflos* 99 und *van Mons* aufgestellten Theorien der Aetherbildung 100.

Brom und Iodin S. 101—120.

1. Darstellung des Broms aus der Schönebecker Kochsalz-Mutterlauge, vom Administrator *Hermann* S. 101—102.

Ohne Anwendung von Aether.

2. Nachträgliche Bemerkungen über das Brom und Bromkalium, vom Professor *Just. Liebig* S. 102—103.

Festes, krystallinisches Brom 102. Verschiedene Krystallform des Brom-, Chlor- und Iodkalium 103. Bromverkauf in Kreuznach *ebendas*.

3. Ueber iodige Säure und Iodinoxyd, vom Prof. *Cav. Sementini* S. 103—110.

Darstellungsarten mit chloresurem Kali 103; durch unmittelbare Vereinigung mit Sauerstoff 106 ff. Verhalten der iodigen Säure 106 und des Iodinoxyds 108.

Nachschreiben des Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel* S. 110—120.

Prüfung einiger Erklärungsweisen *Sementini's* 110. *Planche's* u. *Soubeiran's* Versuche über Verhalten des Iodins zum versüßten Quecksilber 114 ff. *Lecanu's* und *Boullay's* Erfahrungen über Zersetzung des hydroiodinsäuren Kalis durch Blei- und Quecksilberpflaster 119. *Boullay* über Verbindung der Iodide, Chloride u. s. w. mit einander 120.

Wärme S. 121—132.

1. Meteorologische Notizen, insbesondere über Bestimmung mittlerer Temperaturen, vom Prof. *Schübler* in Tübingen S. 121—126.

Ueber die große Kälte des Winters 1827 121. 126. Die von *Schow* und *Kämtz* aufgestellten Grundsätze zur Bestimmung mittlerer Temperaturen, auch bei diesen hohen Kältegraden anwendbar 122. Nothwendige Rücksichtnahme auf die Höhe, in welcher die Thermometer sich aufgehängt befinden 123.

2. Nachschreiben des Dr. *L. F. Kämtz* S. 126—131.

Verbesserte Correction der Beobachtungen für die Bestimmung mittlerer Temperaturen 128.

3. Die *Thermoharmonika*, ein musikalisch-akustisches Werkzeug; vorläufige Notiz vom Prof. *Marx* in Braunschweig S. 132.

Zweites Heft.

Zur chemischen und technischen Mineralogie S. 133—160:

1. Untersuchung versteinerner Nüsse, vom Professor *Marx*; mit Abbildungen (Taf. I. Fig. 1 u. 2.) S. 133—140.

Nur der Kern war in kohleisuren Kalk verwandelt 135, verglichen mit analogen Versteinerungen 134. 136. Wie diels bei unversehrter Schale zu erklären 137. Analoge Erscheinungen (galvanischer?) Durchdringung 138.

2. Versuche über die Eigenschaft verschiedener Basalt-, Trachyt- und Trappstuf-Arten Württembergs, den Laven u. vulkanischen Gebirgsarten ähnlich, unter Wasser zu erhärten, vom Professor *Schübler* S. 140—148.

3. Stronterde im Schaumkalk, aus theoretischen Ansichten vermuthet und auf experimentalem Wege nachgewiesen, von *A. Breithaupt* S. 148—153.

Weich und specifisch leichter machende Eigenschaft des Wassers 149. 150. Schaumkalk, der Phyllit des Arragons 151. Merkwürdige regelmäßige Verwachsung verschiedenartiger Mineralien mit einander 152.

4. Verfahren vor dem Löhrohre das Kali nachzuweisen, von *Ed. Harkort* (durch Nickeloxyd, wie schon *Kirwan* lehrte) S. 153.

5. Chemische Untersuchung des Allophans von Gersbach im Schwarzwalde, vom Professor *Walchner* S. 154—158.

Verglichen mit anderen 156. Gehört zu den jüngsten Bildungen, gleich dem Zinkglasers 157.

6. Untersuchung des Kupferindigs (einfach Schwefelkupfer) von der Grube Hausbaden bei Badenweiler, von *Demselben* S. 158—160

Zur Krystallographie mit Beziehung auf Optik. Beiträge vom Professor *Marx* S. 161—185.

1. Ueber die Krystallform und das optische Verhalten des wasserhaltigen (*Lowitz'schen*) Kochsalzes, mit Abbild. (Taf. I. Fig. 3—4) S. 161—165

Merkwürdige Beständigkeit der Form bei chemischer Substanzverwandlung 163. *Geiger's* Doppelsalz (s. X. 108. d. ält. R. d. J.) aus salz- u. schwefelsaurem (wie aus kohlen- u. phosphorsaurem s. Jahrb. 1826. II. 258.) Natron 164. Schwefelsaures Manganoxydul krystallisirt eisenfrei in starker Kälte 165.

2. Merkwürdige optische Eigenschaft des salpetersauren Natron's (noch einmal so starke doppelte Strahlenbrechung, als die des Doppelspaths) S. 165—167.

3. Ueber die Form der isochromatischen Curven in den ein- und zweiaxigen Krystallen, und über einige neue Vorrichtungen, sie zu beobachten; mit Abbildungen (Taf. I. Fig. 5—7. und Taf. II. Fig. 9—12.) S. 167—183.

Von der Scala der *Newton'schen* Farbenringe abweichende Folge der Farben in den optischen Ringen einaxiger Kr. 170. Ueber das optische Verhalten des Apophyllits *ebendas.* Anm. Apparate zur Beobachtung 171. Tafel der Axenneigungen zweiaxiger Kr. 172. Form des chromsauren Kalis 175 Anm. *Herschel's* Beobachtung von *Lemniscaten* in dem Doppelsysteme farbiger Ringe bei zweiaxigen Kr. 176, deren graphische Construction 177 und Werthbestimmung 178. Vorrichtungen zur Beobachtung 181. Turmalinplatten dabei zu ersetzen durch Platten von *Dichroit* *ebendas.* Anm.

4. Ueber einen Gegensatz in dem Verhalten zweiaxiger Krystalle zur Erwärmung (die optischen Axen nähern sich bei einigen, bei andern weichen sie aus einander) S. 184—185.

Ueber die progressive Compression des Wassers durch hohe Grade von Kraft, nebst einigen Versuchen über die Compression anderer Fluida, von J. Perkins, mit Abbildungen (Taf. II. Fig. 1—8.) S. 186—196.

Einrichtung des Compressions-Apparates 186 und der Druckmesser (*Piesimeter* von $\pi\epsilon\iota\sigma\iota\varsigma$, nicht *Piezometer*, wie Perkins schreibt) 187. 189. Merkwürdige Krystallisation der Essigsäure durch bloßen Druck (vgl. Jahrb. B. IX. S. 361.) 190. Compression der atmosphärischen Luft *ebendas.* und scheinbare Liquefaction 192, wie auch des Kohlenwasserstoffgases 193. Tabelle über die progressive Compression des Wassers 194. Zur medicinischen und Zoöchemie S. 197—214.

1. Analyse ungewöhnlicher menschlicher Blasensteine, vom Geh. Hofr. Wurzer (aus phosphor- und kohlenurem Kalk, phosphorsäurem Talk-Ammoniak, thierischen Stoffen u. s. w. mit Spuren von Eisen) S. 197—200.

2. Bemerkungen über die Steine, welche in menschlichen Samenbläschen gefunden werden, von Collard de Martigny, (aus Mucus und Eiweißstoff bestehend) S. 201—202.

3. Chemische Untersuchung der im Rückenmarkskanale befindlichen Flüssigkeit, von Lassaigne (der wässerigen Augenfeuchtigkeit analog) S. 202—204.

4. Einige Versuche über die Conservation der *Medusa aurita* und ähnlicher Schleimthiere, vom Professor L. Hünefeld in Greifswalde S. 205—210.

Nicht günstige Resultate gaben die Versuche mit Salmiak 205. (der zur Eiterprobe empfohlen wird 206 Anm.) Alaun und Kochsalz 206, Weingeist 207, mit Phosphor- und Essigsäure 208, mit Terpentin- und Steinöl *ebend.* Das Tödteten dieser Thiere mit Blausäure vielleicht als Präparativ anwendbar 207. Ob Phosphor in dem scharfen Stoffe der Medusen? 206 Anm. Ob Gerbestoff haltige Flüssigkeiten als Conservationsmittel tauglich? 208. Günstiges Resultat mit der Auflösung von Kochsalz in Alkohol 209.

Nachschrift von Fr. W. Schweigger-Seidel S. 210—14.

Macartney's Methode durch eine wässrige Lösung von Alaun und Salpeter 211. Durch schwefelsaures Eisen, nach Braconnot 212, welcher dieses Salz auch zum Gerben *ebendas.* zum Einbalsamiren, und selbst zu medicinischen Gebrauche empfiehlt 213. Macaire's Vorbereitung thierischer Substanzen zu mikroskopischen Untersuchungen 214.

Phytochemie S. 215—240.

1. Ueber den Gehalt des Bernsteins an Honigsteinsäure, vom Professor L. Hünefeld S. 215—221.

Krystallinische, durch Digestion des Bernsteins mit Salzsäure gewonnene Substanz 215, und deren Verhalten 217, woraus ihre Uebereinstimmung mit Honigsteinsäure geschlossen wird 219. Ueber den Ursprung derselben 220.

2. Versuche über künstliche Erzeugung der Bernsteinsäure, von Jac. Tünnermann S. 221—238.

Erinnerung an die analoge, durch John bestätigte, Erfahrung von Beissenhirtz 221. Chemische Zusammensetzung der Bernsteinsäure und des Amylons 222. Behandlung der Stärke mit Salpetersäure 223. Bildung einer talgartigen Substanz dabei

- 225, und einer krystallisirten Säure 226. Charakteristik der letzteren 227, und ihrer Salzverbindungen mit Alkalien 229, ist der Bernsteinsäure am ähnlichsten 232, verschieden von der Brenzschleim- und Kampfersäure 233. Dieselbe Säure erhalten bei Behandlung des Amylons mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Braunstein 234, und einer solchen von Braunstein und Salzsäure 236. Ueber Entstehung derselben und der zugleich gebildeten Essigsäure 237.
3. Ueber *Gay-Lussac's* neue vegetabilische Säure (und *John's* Säure aus den Voghesen), vom Professor *Walchner* S. 238—240.
- Neue Bromverbindungen.*
Hydrobromnaphtha und Bromcyan; festes Brom und fester Bromkohlenwasserstoff, von *Serullas* S. 241—252.
Festes Brom 242. Wirkung des Broms auf festen Iodinkohlenwasserstoff 242, welches zum Theil an die Stelle des Iodins tritt 243. Brom-Doppelt-Iodin *ebendas.* Große Aehnlichkeit des liquiden Brom-Kohlenwasserstoffs mit dem ersten Iodin-Kohlenwasserstoff 244, und Uebereinstimmung mit der analogen Verbindung *Balard's* 245. Fester Bromkohlenwasserstoff 245, Hydrobromnaphtha *ebendas.* Bromcyan 246. Netze Darstellungsweise des Iodincyans *ebendas.* Beide sehr giftig 249. Litterarische Notizen über das Brom und dessen Vorkommen in Mineralwässern *ebendas.*, desgl. vom Iodin 251.
- Doppelsalze* S. 251—257.
Ueber einige besondere Verbindungen, von *Just. Liebig* S. 251—257.
Ob anzunehmen, daß elektronegative Chlormetalle gegen elektropositive die Rolle einer Säure spielen? 252 u. ff. Verbindungen von Chlorquecksilber mit Chlorkalium 252, von Chlorquecksilber und Iodinequecksilber 253, von Chlorsilber oder Iodsilber mit Cyankalium *ebendas.*, von Cyanquecksilber und Iodkalium (*Caillot*) 254, von Cyanquecksilber mit chromsaurem Kali (*Caillot* und *Podevin*) *ebendas.* von salpetersaurem Quecksilber mit Iodkalium 255, und von salpetersaurem Silber mit Cyan-Silber, -Quecksilber und -Kupfer *ebendas.* Ueber die Doppel-Cyan-Verbindungen 256, und ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorkalium *ebendas.*
- Vermischte Notizen* S. 257—260.
1. Neues äußerst empfindliches Reagens auf Salpetersäure (Indigolösung), von *Just. Liebig* S. 257.
 2. Vorläufige Nachricht über *Stromeyer's* Auffindung des Naphthalins in Braunkohlen, eines Harnsteins von Xanthoxyd, der wahren Natur des brachytypen Kalkhaloids und einer sichern Methode Bittererde und Kalk zu scheiden, vom Prof. *Marx* S. 257—259 (über das Xanthoxyd 258).
 3. Fortwährend phosphorescirender Flussspath S. 259—260.

Drittes Heft.

Compression der Luft S. 261—268.

Nachricht von einem merkwürdigen Unglücksfalle, welcher sich beim Bergwesen durch Compression der Luft ereignet hat, vom Oberbergrath u. Prof. *Dr. Nöggerath*; mit einer Zeichnung. (Taf. III. Fig. 1—2.) S. 261—268.

Ueber den sogenannten *Tummelbau* in den Braunkohlen-gruben am Rhein 262.

Schwefel und Schwefelkies S. 269—283.

1. Entdeckung von gediegenem Schwefel im Quarzsande der Braunkohlenformation von *Fr. Becks* S. 269—275.
Gewinnung dieses Sandes in der Roisdorfer Gegend 273. Salzsäure in Braunkohlen 275.
2. Beilage zum vorherigen Aufsätze vom Oberhergrath u. Prof. *Dr. Nöggerath* S. 275—279.
Geognostische Beschreibung der Gegend von Roisdorf 276.
3. Schwefel als Versteinerungsmasse von *Demselben* S. 280.
4. Ueber Schwefelkiesbildung in Mineralwässern, von *Demselben* S. 280—283.

Elektricität und Elektromagnetismus S. 284—320.

1. Elektrometrische Versuche von *Dr. Stefano Marianini* (Fortsetzung der Abhandl. S. 22. ff.) S. 284—299.
Einfluß der Temperatur auf das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten 284. Verhältniß der einfachen Kette zur zusammengesetzten Säule in dieser Hinsicht 287. Ueber die Ursache der Verstärkung elektromotorischer Apparate durch Vergrößerung der Kupferfläche 290, in Bezug auf größere Wahrscheinlichkeit der Theorie von *zwei* elektrischen Fluidis oder der *Franklin'schen* 292. Ueber Verzweigung des elektrischen Funkens gegen den negativen Conductor hin (*van Marum*) 293. Ueber Bestimmung des Leitungsvermögens verschiedener Flüssigkeiten 294. Tabellarische Uebersicht 298. Merkwürdiges Gesetz der Zunahme der elektrischen Spannung bei verschiedenen Salzlösungen (*Walker*) 299.
2. Ueber *Ritter's* secundäre Säule von *Demselben* S. 300—320.
Ritter's 300, *Volta's* 301 und eine dritte mögliche Erklärungsweise ihrer Natur 302. Ob diese abhängig von einer Ladung des Metalls 304. Warum sie nicht vergleichbar mit *Cavallo's* elektrischer Batterie aus armirten Isolatoren 305. Die Bildung der *Ritter'schen* Säule wird *begünstigt* durch *Erhöhung* der elektrischen Spannung des damit verbundenen *Volta'schen* Apparats 308, und ladet sich um so schneller, je besser, der feuchte Leiter des Elektromotors sowohl 309, als der metallische der secundären Säule, die Elektricität leiten 310. Warum *Ritter'sche* Säulen mit flüssigen Leitern von großem Leitungsvermögen eine nur schwache elektrische Spannung zeigen 311. Warum die secundären Säulen (scheinbar) sich nicht laden, wenn feuchte und metallische Leiter *nicht alternirend* gelagert 312. Die elektrische Spannung steht im Verhältniß der Zahl ihrer Wechsellagen 314. Die Ladung, wie sie *Marianini* hier auffaßt, war nie *Ritter's* Ansicht 312. *Ritter's* Vergleichung elektrischer Erscheinungen mit der Lichtbrechung 315. Ob von Säulen *zweiter* Klasse die Erscheinungen der secundären abhängig 316. Versuche, welche dieses verneinen 317. 318. 319. Plötzliches Verschwinden der elektrischen Spannung secundärer Becherapparate in gewissen, näher bezeichneten Fällen 320.

Chemische Theorie und Stöchiometrie S. 321—327.

1. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger sogenannter Doppelsalze (vgl. S. 251. ff.). Auszug aus einem Briefe des Herrn *v. Bonsdorff* an Herrn *Gay-Lussac* S. 321—327.
Doppelt - Chlorin - Quecksilber als Säure (*Chlorinquecksil-*

bersäure) zu betrachten 322. Salzverbindungen derselben mit elektropositiven (basischen) Chlormetallen 323. Aehnliche Verbindungen der letztern mit Doppelt-Chlorin-Platin (*Chlorplatinssäure*) 324. *Chlorstibiumsäure*, *chlorzinnsäure* u. s. w. Salze. Analoge Iodinsalze, namentlich *iodinquecksilbersäure* 325. Flußsäure eine Wasserstoffsäure 326. Die flußsauren Doppelsalze als analoge Fluorsalze betrachtet 326.

Anmerkung über *Berzelius's* Schwefelsalze und dessen Theorie der Salze überhaupt 328 ff. Classification der einfachen Körper 329. Gibt es wasserstoffsäure Salze? 330. Verschiedenes Verhalten der Wasserstoffsäuren 333. Haloid- und Amphid-salze 329 und deren Parallelisirung 333. Nomenclatur 334.

2. Ueber einige Punkte der Atomenlehre von *J. Dumas* (Taf. III. Fig. 3—5) S. 336—372.

Unangemessenheit des Ausdruckes „Atom“ 336. 338. Unbestimmtheit und Willkührlichkeit in der atomistischen Bearbeitung der Stöchiometrie 337 ff. Nothwendigkeit der Annahme einer ferneren Theilbarkeit der Atome 338. Methoden die Dichtigkeit der Dämpfe zu bestimmen im Allgemeinen 342. Apparate und zwar mit einem Schwefelsäure-Bade (Fig. 3.) 344, mit einem Wasserbade (Fig. 4.) 346, mit einem Bade von *Darcet's* leichtflüssiger Metallmischung (Fig. 5.) 352. Warum Oel nicht anwendbar 347. Versuchs- und Berechnungsmethoden in einzelnen Beispielen nachgewiesen am *Iodin* 348; dessen Dichtigkeit und Atomgewicht 350, und am *Quecksilber* 354; dessen Dichtigkeit und Atomgewicht 356. Resultate ähnlicher Bestimmungen für den *Phosphor*, aus dem Phosphorwasserstoff 357, und dem Chlorphosphor 358; für den *Arsenik* aus dem Arsenikwasserstoff 359, und dem ersten, der arsenigen Säure entsprechenden, Chlorarsenik 366. Darstellungsmethoden des letztern 364. Der Arseniksäure entsprechendes Arsenikchlorid *ebend.* Analyse des Phosphorkalks 368 und Phosphorbaryts 369, die als Gemenge von phosphorsauren Salzen mit Phosphormetallen betrachtet werden müssen 371.

Kohlenstickstoffverbindungen S. 373—387.

Ueber die bittere Substanz, welche durch Behandlung des *Indigs*, der *Seide* und der *Aloë* mit Salpetersäure erzeugt wird von *Just. Liebig* S. 373—387.

Darstellung des *Indigbitters* (nach *Chevreul*) und dessen detonirender Verbindungen mit Kali und Silberoxyd 374, die, analysirt, nie sich gleichbleibende Resultate gaben 375. Abscheidung der reinen Substanz *ebend.*, die eine eigenthümliche Säure (*Kohlenstickstoffsäure* 382.) 377. Analyse derselben 378, deren Resultate wohl mit der Stöchiometrie an und für sich, aber mit der atomistischen Ansicht derselben nicht übereinstimmen 379. Neues Reagens auf Salpetersäure (vgl. S. 257.) 381. Darstellung der neuen Säure aus *Seide* (in unreinem Zustande das *Welter'sche Bitter*) *ebend.* *Kohlenstickstoffsaures Kali* 382, das sehr schwer auflöslich, daher die Säure ein gutes Reagens auf Kali 383; — *Natron ebend.*, — *Ammoniak*, explodirt nicht 384, — *Baryt*, zersetzt von Chloralkalium *ebend.*; — *Kalk*, — *Magnesia* und — *Silberoxyd*, welches letztere nicht detonirt, wie das unreine Salz 385; — *Quecksilberoxydul* und — *Kupferoxyd ebend.* Diese Salze detoniren

(gegen *Brancon's* Theorie der Fulmination) heftiger in verschlossenen, als in offenen Gefäßen *ebend.* *Aloëblüthe* 386, und dessen Verbindung mit Sauerklee säure 387; enthält Salpetersäure und eine organische Substanz, die für sich zwar Salz ähnliche Verbindungen, aber weder neutrale noch verpuffende eingiht 387. Versuche über dessen Anwendbarkeit als ausgezeichnetes Farbmateriale *ebend.*

Bromverkauf (in Schönebeck) und *eigenthümliches Bromöl* (Bromkohlenwasserstoff?). Anzeige an Naturforscher und Apotheker vom Administrator *Hermann* S. 387. — 388.

Viertes Heft.

Sternschnuppen- und Feuerkugelmassen S. 389—411.

1. Untersuchung einer, auf einer feuchten Wiese gefundenen, gallertartigen Substanz; ein Beitrag zur Kenntniß der sogenannten Sternschnuppen, vom Hofr. Dr. *Rdf. Brandes* in Salzußen S. 389—402.

Buchner's 389 und *Schwabe's* Erfahrungen 381, verglichen 400. (Mittel, sumpfige Wiesen zu verbessern 393.) Analyse einer solchen Substanz 395, die wahrscheinlich Schneckenlaich 397.

2. Untersuchung eines, im Jahre 1824 bei Ferrara niedergefallenen, Meteorsteins S. 402—411.

I. Ueber die chemische Zusammensetzung dess., von *Langlet* S. 402—405. (Verlust von Chrom u. Kieselerde zu verhüten 404.)

II. Bericht von *Cordier* S. 405—411. (Meteorische Granite 406. u. Porphyre 407. Mineralog. Analyse dess. 408 ff.)

Elektricität und Elektromagnetismus S. 412—489.

1. Ueber elektrische und magnetische Drehungen, von *Charles Babbage* S. 412—452. (Taf. III. Fig. 6—10.)

Erklärung derselben aus dem gestörten Gleichgewicht der, durch einen nicht momentan erfolgenden Vertheilungsact, hervorgerufenen, magnetischen 413 oder elektrischen Kräfte 416. Versuche zur Prüfung dieser Ansicht 416 ff. und zum Beweise, daß weder Drehung des Fadens, an welchem die Nadeln hängen 417, noch Bewegungen der Luft hierbei im Spiele sind 418, auch die Intensität der Wirkung im umgekehrten Verhältnisse stehe mit der Schnelligkeit der Bewegung der gedrehten Scheibe *ebendas.* u. 420. Beschreibung eines, zu diesen Versuchen construirten, Apparates 419. Versuche mit drehenden Elektrophoren 421, bei Anwendung von Schirmen, den etwaigen Einfluß von Luftströmen auf die schwingenden Nadeln zu entfernen 424. Merkwürdige rückgängige Bewegungen der Nadeln 426. Versuche, in welchen die ungleiche Vertheilung der Elektricität von drehenden Platten durch partielle Erwärmung derselben vergrößert wurde 426 ff. Prüfung der möglichen Ursachen jener rückgängigen Bewegung, deren Nichtigkeit erwiesen wird 431 ff. Versuch, aus dem, im Allgemeinen für diese Drehungen aufgestellten, Principe auch jene rückgängigen Bewegungen zu erklären 446, die jedoch, bei Magneten hervorzubringen, nicht gelingen wollte 450. Methoden, die von den Nadeln durchlaufenen Winkel zu messen 451.

2. Ueber *Ritter's* secundäre Säule, von Dr. *Stefano Marianini* (Beschluß der S. 300 angefang. Abhandl.) S. 452—470.

Dritter Theil. Directe Versuche, zum Beweise, daß ihre Wirksamkeit von der durch die Elektrizität bewirkten Veränderung der elektromotorischen Kraft der Metalle herrühre 452 ff. Geschichtliche Data 452. Versuche, durch welche jene Veränderung nachgewiesen wird 455. Erklärung der sogenannten innern Entladung secundärer Säulen aus diesem Gesichtspunkte 458, welche (insbesondere in solchen aus edlen Metallen) bei Abhaltung von Feuchtigkeit weniger schnell erfolgt 461. Analoge Umkehrung auch *Volta'scher* Säulen aus Kupfer-Messingpaaren durch andere 463. Warum secundäre Säulen aus Zink weniger wirksam 464, und die Polarität, welche sie erlangen, häufig der gewöhnlichen entgegengesetzt sey 465. Vergleichung der Spannungsgrade, welche secundäre Säulen annehmen, mit denen, welche die primären verlieren, die nicht mit einander im Verhältnisse 465. Freiwillige Schwächung geschlossener primärer Säule und Wiedernahme ihrer Kraft nach dem Oeffnen des Kreises 468. Rückblick auf die gewonnenen Resultate 469 und Erinnerung daran, daß *Ritter's*, so nachdrücklichen Widerspruch findende, Erklärung dieser Erscheinungen dieselbe sey, welche hier von *Marianini* gegeben 470.

3. Ueber die Reduction der Metalle durch einander auf nassem Wege, von Dr. *Gust. Wetzlar* S. 470—489.

Die gängbaren Ansichten lassen viele Erscheinungen der Art unerklärt 471. 474. Aufzählung solcher sogenannten Anomalien 472. 475. Untergang von *Ritter's* Annahme, daß dieser Proceß vom ersten Anfange an ein galvanischer sey, in der allgemeinen elektrochemischen Theorie 470. Fundamentalversuch, welcher beweist, daß verschiedene Stellen desselben Metalles (Eisen), bald reducirend auf eine Metalllösung (salpetersaures Kupfer) wirken, bald nicht 477, woraus eine innere Differenz der Metalloberfläche erhellet, und *Jäger's* Versuche mit reagirenden Papieren von einer neuen Seite Bestätigung erhalten 478. Verschiedenheit der elektrochemischen und kristallelektrischen Theorien 479. Bei erhöhter Temperatur zeigte sich das Eisen ganz positiv 482; ebenso, schon bei gewöhnlicher, gegen salz- und schwefelsaure Kupferlösung ebendas. Verdünnung mit Wasser beschleunigt (wenigstens bis zu einem gewissen Grade) den Reductionsproceß ebendas. Gegen die Auflösung des salpetersauren Kupfers in Alkohol zeigt sich das Eisen ganz negativ 483; ebenso Stahl überhaupt ebendas. Prüfung des Vorganges beim einfachen Oxydationsproceß des, unter Wasser liegenden, dem Luftzutritt ausgesetzten, Eisens, wobei keine Wassersetzung merkbar 484. Ueber Erhöhung 485. und Aufhebung dess. durch elektrochemische Combinationen 486. Ueber Verzinnung ebendas. und Bronzierung des Kupfers, auch Umkehrung einer Eisen-Kupferkette 488. Eisen, in rauchender Salpetersäure elektronegativ 499.

Brom. Ueber das Vorkommen des Broms in der Mutterlauge der Saline Werl, von *K. Kersten* S. 490—493. (und die Form der Krystalle des hydrobromsauren Kalis 492.)

- Notizen. 1. Chemische Wirkungen mechanischer Kräfte S. 494—7.
2. Mikroskope von Diamanten S. 497—498.

Elektricität und Elektromagnetismus.

1. Einige elektrische Versuche,

von

G. S. Ohm.

Nachstehende Versuche habe ich hauptsächlich in der Absicht angestellt, um an ihnen einige Hauptpunkte einer mathematischen Theorie der galvanischen Elektricität, mit der ich eben jetzt umgehe, zu prüfen. Da sie jedoch für die Naturlehre von einem allgemeineren Interesse mir zu seyn scheinen, so verdienen sie vielleicht in dieser Zeitschrift niedergelegt zu werden.

Zuvörderst gab ich mich an die Wiederholung eines schon längst von *Davy* gemachten Versuches, welcher darzuthun beabsichtigt, daß die Elektricität, während sie die Körper durchströmt, über alle Theile derselben gleichmäÙig verbreitet sey. Da diese Eigenschaft der bewegten Elektricität im Gegensatze zu dem steht, was Versuche über die Art und Weise, wie die zur Ruhe gekommene Elektricität an den Körpern haftet, nachgewiesen haben, so wird eine wiederholte und genauere Prüfung dieses Umstandes nicht für überflüssig angesehen werden können. Ich nahm zu diesem Behufe zwei gleich lange Stücke von demselben starken Messingdrahte und lieÙ das eine platt walzen, bis seine Breite die Dicke mehr als siebenmal überstieg; es hatte dadurch eine Länge von 16 Zoll 4 Linien angenommen. Das andere Stück dagegen, lieÙ ich rund ziehen, bis es 16 Zoll 5 Linien

lang geworden war. Man sieht hieraus, daß der runde Draht einen etwas kleinern Querschnitt als der platte erhalten hat, aber ich blieb dabei stehen, weil ich nicht hoffen konnte, in einer Sache, wo man dem Zufalle so sehr preisgegeben ist, durch wiederholtes Probiren eine noch grössere Gleichförmigkeit hervorzubringen. Nun brachte ich diese beiden Stücke, nachdem ich dem letztern ebenfalls die Länge von 16 Zoll 4 Linien gegeben hatte, abwechselnd in die Kette (wobei ich mich des im zweiten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift beschriebenen und unverändert gebliebenen Apparates bedient habe) und maß die Kraft des Stromes.

Das platte, gewalzte Stück gab $132\frac{1}{2}$ Theile

Das runde, gezogene Stück gab $129\frac{1}{2}$ Theile

an der Drehwage. Beide Zahlen sind Mittel aus dreifach auf einander folgenden Versuchen, von denen keiner um einen ganzen Theil von seinem Mittel abweicht. Diese Zahlen rücken einander noch näher, wenn man bedenkt, daß der runde Draht einen kleinern Querschnitt als der platte hat. Jedoch befürchtete ich, daß die Dazwischenkunft des Quecksilbers in den beiden Schälchen bei Versuchen, wo es nicht mehr möglich war, die Enden der Leiter mit ihm in jedem Falle auf dieselbe Weise in Verbindung zu bringen, Anlaß zu kleinen Unregelmäßigkeiten geben dürfte; denn ich hatte auf die genaue Bestimmung der Länge des runden Drahtes (die nicht ganz leicht ist, weil dabei der von der Zange gepackte Theil eine besondere Berücksichtigung nöthig macht) zu viel Sorge verwandt, als daß bei einem so einfachen Versuche eine fühlbare Abweichung hätte entstehen können. Aus diesem Grunde änderte ich zu den

nun folgenden Versuchen meinen Apparat dahin ab, daß ich die beiden kupfernen Schenkel, welche in die Schälchen mit Quecksilber ragten, in der Gestalt eines U umbog, so daß ihre offenen Enden nach oben hin kamen. Diese offenen Enden umgab ich mit ganz niedrigen, trichterartigen Gefäßen von Holz und brachte jedesmal die angequickten Enden der Leiter mit den stark abgequickten Enden der kupfernen Schenkel in unmittelbare Berührung.

Nun nahm ich 8 Drähte von gleicher Länge, die aus demselben Stücke Messingdraht, der zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$ Linie stark war, genommen waren, und brachte erst einen davon in die Kette, dann zu diesem noch einen, und so fort, bis alle 8 Drähte neben einander die Kette schlossen; dann nahm ich wieder einen um den andern aus der Kette heraus, bis nur noch ein einziger sie verband. Auf diesem Wege erhielt ich an der Drehwage folgende Zahlen

$89\frac{1}{2}$, $70\frac{1}{2}$, $97\frac{1}{2}$, 120, $137\frac{1}{2}$, 154, 168, $178\frac{1}{2}$; und nun rückwärts $178\frac{1}{2}$, $165\frac{1}{2}$, $152\frac{1}{2}$, $139\frac{1}{2}$, 120, $98\frac{1}{2}$, $69\frac{1}{2}$, $39\frac{1}{2}$.

Wenn man annimmt, daß der Leitungswerth in Leitern, deren Längen sich wie ihre Querschnitte verhalten, derselbe sey, und diesem gemäß, wenn ein, zwei, drei u. s. f. bis 8 Drähte neben einander in die Kette gebracht werden, ihre auf gleiche Querschnitte zurückgeführten Längen 1 , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{8}$ oder in ganzen Zahlen, wie in folgender Rechnung geschehen ist, 840, 420, 280, 210, 168, 140, 120, 105 setzt, so erhält man, durch die am angezeigten Orte aufgestellte Formel, Werthe, die in nachstehender Zusammenstellung aufgeführt sind.

Anzahl der Leiter	Beobachtung			Berechnung
	I.	II.	Mittel	
1	39 $\frac{1}{2}$	39 $\frac{1}{2}$	39,7	39,2
2	70 $\frac{1}{2}$	69 $\frac{1}{2}$	70,0	70,8
3	97 $\frac{1}{2}$	98 $\frac{1}{2}$	97,9	97,0
4	120	120	120,0	118,8
5	137 $\frac{1}{2}$	139 $\frac{1}{2}$	138,5	137,5
6	154	152 $\frac{1}{2}$	153,4	153,5
7	168	165 $\frac{1}{2}$	166,9	166,5
8	178 $\frac{1}{2}$	178 $\frac{1}{2}$	178,5	179,7

wobei die dortigen Buchstaben a und b hier dergestalt bestimmt worden sind, dass $a = 36840$ und $b = 100$ ist. Man sieht hieraus, wie enge sich die berechneten Werthe an die beobachteten anschliessen und wie bedeutend das von mir aufgestellte Gesetz von dem durch *Davy* aufgefundenen und durch *Bequerel* bestätigten Gesetze abweicht, eine Abweichung, die man durch abgeänderte Dimensionen in der Kette und in den Zwischenleitern noch beliebig vergrößern könnte. Zum Ueberflusse will ich noch hinzufügen, dass die Länge eines jeden der acht Drähte 10 Zoll war.

Ferner nahm ich 3 neue Leiter von $1\frac{1}{2}$ Linien starkem Messingdrahte, wovon der eine A einen Fuß, der andere B zwei Fuß und der dritte C vier Fuß lang war, und brachte sie sowohl einzeln, als paarweise, und auch alle drei neben einander, in die Kette. Das Resultat dieser Versuche ist in folgender Tabelle aufgezeichnet.

In der Kette befindl. Leiter	Beobachtung			Berechnung
	I.	II.	Mittel	
A, B, C	325 $\frac{1}{2}$	320 $\frac{1}{2}$	323,0	322,4
A, B	311 $\frac{1}{2}$	306 $\frac{1}{2}$	308,9	307,1
A, C	289 $\frac{1}{2}$	282 $\frac{1}{2}$	286,0	289,3
B, C	237	232 $\frac{1}{2}$	234,7	233,7
A	265 $\frac{1}{2}$	261 $\frac{1}{2}$	263,3	265,6
B	191 $\frac{1}{2}$	185 $\frac{1}{2}$	188,6	188,4
C	122	120	121,0	119,1

Die Berechnung geschah aber in folgender Art: Es läßt sich nämlich aus der vorhin erwähnten Formel strenge ableiten, daß zwei Leiter, die einerlei Querschnitt und einerlei Leitungsvermögen besitzen, und deren Längen m und n sind, wenn sie beide zugleich neben einander in die Kette kommen, ebenso wie ein einziger Leiter, der denselben Querschnitt und dasselbe Leitungsvermögen hat, und dessen Länge

$$\frac{m \cdot n}{m + n}$$

ist. Eben so sind 3 zugleich und neben einander in die Kette gebrachte Leiter von einerlei Leitungsvermögen und Querschnitt, und deren Längen m, n, p sind, einem einzigen Leiter von demselben Leitungsvermögen und Querschnitte gleich zu setzen, dessen Länge

$$\frac{m \cdot n \cdot p}{m \cdot n + m \cdot p + n \cdot p}$$

ist. Setzt man sonach die Länge von $C = 4$ die von $B = 2$ und die von $A = 1$, so wird in Folge der vorstehenden Ausdrücke die Länge von B nebst $C = \frac{4}{3}$, die von A nebst $C = \frac{4}{5}$, und die von A nebst $B = \frac{2}{5}$, endlich die von A nebst B nebst $C = \frac{4}{7}$. Nimmt man nun $a = 648$ und $b = 1,44$ und setzt für x nach hin- und wieder die Werthe $\frac{4}{3}, \frac{2}{5}, \frac{4}{5}, \frac{4}{7}; 1, 2, 4$, so wird man die nebenstehenden Zahlen erhalten.

In der erwähnten Abhandlung habe ich auf die ungeweine Beständigkeit des von mir gebrauchten Apparates, zugleich aber auch auf eine langsame Aenderung desselben, deren Erklärung ich damals mit Bestimmtheit zu geben nicht vermochte, aufmerksam gemacht. Jetzt glaube ich über diese Erscheinung genauere Auskunft geben zu können.

Ich war nämlich gezwungen vorstehende Versuche hier in Berlin in einer Dachküche zu machen, und da traf es sich, daß gerade an einem sehr kalten Tage, während ich an meinem Apparate stand, ein heftiger Sturmwind sich erhob. Plötzlich fing die Nadel an zu schwanken, was ich bisher an ihr noch nie bemerkt hatte, und zwar mit ~~etwa~~ großer Stärke, die mich in Erstaunen setzte und mich zwang, die Versuche einzustellen. Es hielt zum Glück nicht schwer, die Ursache dieser gänzlichen Umkehrung ihrer früheren Natur anzufinden. Jedesmal nämlich, wenn die starkbewegte Luft den Dampf, der aus der Röhre des Kochgefäßes sich entwickelte, gegen den Apparat hintrieb, sank die Wirkung schnell und stark, aber eben so schnell und eben so stark hob sie sich wieder, sobald der Dampf von dem Apparate abgelenkt wurde. Diese Beobachtung führte mich zu der Ueberzeugung, daß die von mir im vorigen Jahre beobachtete Aenderung bloß davon abhing, daß die Luft im Zimmer an verschiedenen Tagen eine verschiedene Temperatur hatte und daß an einem und demselben Tage die Wirkung deshalb sinken mußte, weil offenbar sehr lange Zeit erforderlich ist, bis der Apparat einen bleibenden Temperaturzustand angenommen hat, der wahrscheinlich in dem Zeitraume von einigen Stunden noch nicht gänzlich eingetreten war. Zugleich bin ich geneigt zu glauben, daß man durch gehörige Berücksichtigung dieser Umstände und dadurch, daß man etwa, zur Vermeidung des schädlichen Einflusses des Dampfes, die Röhre des Kochgefäßes durch den Eisbehälter gehen läßt, eine vollkommene Beständigkeit der Resultate werde er-

halten können, worüber ich zu einer andern Zeit Beobachtungen anzustellen Willens bin.

Folgender Versuch ist vielleicht geeignet, einiges Licht, sowohl über das Wesen der Thermoelektricität, als auch über die Function des Multiplicators zu verbreiten. Er stützt sich auf das in der oft erwähnten Abhandlung ausgesprochene Gesetz, daß die Größe der Anzeigen durch den Multiplicator sich nicht sowohl nach der Stärke des Stromes als nach der Größe der Spannung richtet, woraus folgt, daß man in Fällen, wo der Multiplicator sich unwirksam zeigt, nur die Spannung der Kette zu vermehren habe, um durch ihn stärkere Anzeigen zu erhalten. Um diesen Punkt zu prüfen, löthete ich zwei 5 Zoll lange und $\frac{3}{4}$ Linien dicke Drähte, wovon der eine aus Messing, der andere aus Eisen war, an einander, und versuchte ihre Wirkung auf einen Multiplicator von 60 Windungen, indem ich die gelöthete Stelle durch heißes Oel erhitze; konnte aber kaum eine Spur von Ablenkung der Magnetnadel entdecken. Solcher Paare löthete ich nun 225 an einander, so daß stets Messing und Eisen aufeinander folgten, und die Berührungsstellen abwechselnd auf beiden Seiten des Bündels lagen, den ich aus allen Paaren bildete. Ein solcher Bündel, deren ich zwei verfertigte, wurde 5 Zoll lang, $2\frac{1}{2}$ Zoll breit und $1\frac{1}{2}$ Zoll dick, und alle Drähte in ihm waren durch Seide gehörig von einander getrennt. Als ich nun einen solchen Bündel mit demselben Multiplicator in Verbindung brachte, und mit seinem einen Ende in heißes Oel tauchte, wich die Nadel sogleich ab, und spielte auf einen Winkel von 26 Graden ein. Beide Bündel, zu einem vereinigt, vermehrten die Wirkung

noch am Vieles. Zudem ist leicht einzusehen, daß bei den hier obwaltenden Umständen der Multiplicator kaum den vierten Theil der vollen Wirkung gegeben haben könne. Demohngeachtet überzeugte ich mich durch eine Vergleichung der Wirkung desselben Multiplicators an einer einfachen Zink-Kupfarkette, daß die 225 Spannungen eines Bündels noch nicht eine Spannung zwischen Zink und Kupfer ausmachen, obgleich sie ihr nahe zu kommen scheinen. Eine unmittelbare Prüfung am Elektrometer konnte ich jetzt nicht vornehmen, weil mir hier die Werkzeuge dazu fehlen. Sobald ich wieder Muße finde, werde ich diese Versuche weiter verfolgen.

2. *Ueber eine neue Klasse elektrochemischer Erscheinungen,*

von
Leopold Nobili *).

Obschon die chemische Wirkung der Volta'schen Säule seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, so sind dennoch unsere Kenntnisse über diese Klasse von Zersetzungen nicht eben sehr ausgebreitet. Alles, was wir mit einiger Gewisheit davon wissen, läuft auf das bekannte Resultat hinaus, daß der Sauerstoff und die Säuren zum positiven, der Wasserstoff hingegen und die alkalischen sowohl als metallischen Basen zum negativen Pole hinstreben. Diese Scheidung der Elemente erfordert, ganz im Allgemeinen betrachtet, keine besondern Vorsichtsmaßregeln; zu ihrer Bewerkstelligung genügt es, die Flüssigkeit, welche zersetzt werden soll, in den Kreis der Volta'schen

*) Aus d. *Bibliothèque universelle* T. XXXIII. (Dec. 1826.) S. 302. übersetzt von *Schweigger-Seidel*.

Säule zu bringen, vermittelst zweier Platindrähte, welche in dieselbe eingetaucht und zugleich mit den beiden Polen der Säule in leitende Verbindung gebracht werden. Ich habe diese ursprüngliche und gewöhnliche Anordnung des Apparates abgeändert und auf diese Weise gewisse Resultate erhalten, welche mir ein neues Feld der Forschung zu eröffnen scheinen. Ich bediene mich eines Handgriffes, demjenigen ähnlich, welchen *Wollaston* angewandt, um das Wasser durch gewöhnliche Maschinen-Elektricität zu zerlegen. Dieser Physiker unterwarf nämlich die Flüssigkeit der Einwirkung elektrischer Funken, die er aus den Spitzen zweier äußerst feiner und in Glasröhren isolirter Golddrähte überschlagen liefs... Eben so dränge ich den Strom, welcher von dem einen Pole herkommt, zusammen in einen feinen Platinadrah, dessen Spitze in die zu zersetzende Flüssigkeit hineinreicht; den Strom des anderen Poles leite ich in einen Conductor, der an seinem in die Flüssigkeit eingetauchten Ende zu einer runden Scheibe oder zu einer platten Oberfläche von jeder andern beliebigen Gestalt, sich ausdehnt. Diesen Conductor bringe ich in auf die Richtung des Stromes senkrechter Stellung, ganz nahe an die Spitze des Platinadrahtes. Der Zwischenraum, welchen ich zwischen jener Fläche und dieser Spitze lasse, ist nicht größer als $\frac{1}{2}$ Linie, oder noch geringer, und ich regulire ihn mit Leichtigkeit, indem ich an den Conductoren einen zweckmäßigen Apparat anbringe.

Die Erscheinungen, welche ich zu beschreiben habe, offenbaren sich auf der Oberfläche der Scheibe: sie hängen ab von der Natur des Leiters, woraus

dieselbe besteht, und nehmen ihren Anfang genau der Spitze gegenüber, in welche der entgegengesetzte Leiter ausläuft. Dieser letztere, welcher nichts bemerkenswerthes darbietet bei den in Rede stehenden Versuchen, kann immer aus dem nämlichen Metalle bestehen; nur seiner Haltbarkeit wegen ist es besser, wenn er von Platina, und übrigens ist es für mehrere Fälle rathsam, daß er an seinem Ende recht fein ausgezogen sey. Die Erscheinungen treten in kurzer Zeit hervor mit Hilfe eines mäßigen Stromes; einige Secunden genügen bisweilen für den Versuch, und was die Intensität der Ströme anlangt, so will ich nur sagen, daß ich stets auf eine solche mich beschränkt habe, welche ein Strom besitzt, der durch eine aus 12 kleinen Paaren von einem Quadratzoll Oberfläche bestehenden Säule hervorgebracht worden. Ich werde meine Beobachtungen in der nämlichen Reihenfolge erzählen, in welcher sie gemacht wurden, ohne für den gegenwärtigen Augenblick in ein großes Detail mich einzulassen und ohne irgend eine Theorie aufzustellen. Es soll daher Vorliegendes nur eine nackte Erzählung von Versuchen seyn, dazu bestimmt, die Physiker in den Stand zu setzen, eine Klasse von Erscheinungen, die mir neu scheinen, und überdies sehr leicht hervorzurufen sind, selbst zu beobachten und weiter zu verfolgen. Es fallen diese Erscheinungen verschieden aus, je nachdem der in eine Fläche auslaufende Conductor mit dem *positiven* oder *negativen* Pole verbunden worden. Um jede Verwirrung zu vermeiden, werde ich demnach jedesmal dem Namen des zum Versuche angewandten Metalles sorgfältig die Bezeichnung des Poles beifügen, welchem es angehört

Schwefelsaures Kupfer *). — Dieses Salz wurde zu Versuchen benützt mit Silber, Platina, Zinn, Wismuth und Messing. Silber und Messing sind die beiden einzigen Metalle, welche bestimmte und deutliche Erscheinungen gaben. — Auf dem *positiven* (d. h. mit dem *Zinkpole* der Säure in leitender Verbindung stehenden) Silber bilden sich, der Spitze des *negativen* Leiters gegenüber, 4 bis 5 concentrische, abwechselnd helle und dunkle Kreise. — Auf dem *negativen* (d. h. mit dem *Kupferpole* verbundenen) Silber bilden sich gewöhnlich drei kleine concentrische Ringe durch Ablagerung von Kupfer, welches aus dem zerlegten schwefelsauren Salze hervorging. Der kleinste und größte dieser Ringe ist dunkel rothbraun gefärbt, der mittlere besitzt eine hellere Farbe: es sind *dieses* die Farben des Kupfers, im Zustande des Oxydes und des gediegenen Metalles. Läßt man eine dünne Schicht von Salpetersäure über die Scheibe hinweglaufen, so greift diese die beiden verschiedenartigen Ringe an. Die vom Oxyde verschwinden beinahe ganz, die vom reinen Kupfer bleiben und überziehen sich nur mit etwas Oxyd. Anstatt dreier Ringe bilden sich oft vier und selbst fünf, deren Färbung abwechselt, wie im vorigen Falle. — Auf *posi-*

*) Dieses Salz, wie alle die übrigen, von welchen die Rede seyn wird in Verlauf dieser Abhandlung, war gelöst in destillirtem Wasser. Das Verhältniß dieser Lösungen, habe ich nicht berücksichtigt; im Allgemeinen, muß ich sagen, trug ich Sorge, sehr concentrirte Lösungen anzuwenden, damit die Versuche nicht fehlschlagen möchten. Mit den verschiedenen chemischen Präparaten, von welchen ich dabei Gebrauch machte, versorgte mich Herr *Merosi*, Professor der Chemie zu Reggio, auf eben so verbindliche als talentvolle Weise. N.

dem Messing bilden sich verschiedenartige concentrische Figuren, welche, wenn man sie mit Leinwand abtrocknet, auf dieser Umrisse zurücklassen von fünf concentrischen Ringen, die sämmtlich die lichtgelbe Farbe des Messings besitzen, jedoch so, daß hellere mit dunkleren abwechseln. — Auf negativem Messing, Kupferablagerung und Ringe von zwei alternirenden Farbenschattirungen, wie auf dem Silber.

Schwefelsaures Zink. Auf positivem Silber, ein dunkler Fleck im Mittelpuncte, umgeben von einem hellgelben Ringe; hierauf folgt ein bläulicher Ring und endlich eine schöne ins Gelbe ziehende Zone. — Auf positivem Messing, fünf kleine Ringe, herrührend von Kupfer, welches durch die Wirkung der elektrischen Ströme bloß gelegt worden. Sie zeigen zweierlei Färbung; die eine ist heller als die andere; beide wechseln ab in der Ordnung, in welcher die Ringe auf einander folgen. Diese verschiedenen Farben scheinen die nämlichen zu seyn, durch welche oxydirtes Kupfer und metallisches von einander sich unterscheiden.

Schwefelsaures Mangan. Auf positivem Silber, fünf concentrische, abwechselnd hell und dunkelgefärbte Ringe. Der fünfte ist deutlicher als die anderen; ein blaßgelber Hof, der sich in einer veilchenblauen Schattirung verliert, umgiebt denselben. Diese Ringe zeigen in ihrer Bildung Analogie mit denjenigen, welche das schwefelsaure Kupfer lieferte, aber ganz identisch sind sie nicht. — Auf positivem Messing, fünf kleine, abwechselnd helle und dunkle Ringe. — Auf positivem Wismuth, vier Ringe: der kleinste weiß, der zweite dunkler, der dritte blaßgelb und

der vierte schwarz. — Auf der *negativen* Seite zeigte sich nichts besonderes.

Salpetersaures Wismuth. Auf *negativem* Gold und Silber, 4 bis 5 concentrische, verschiedengefärbte, aber nicht recht deutliche Ringe. Die verschiedenen Farben scheinen denjenigen zu entsprechen, welche das Wismuth bei seiner Oxydation durchläuft. Eine Schicht Salpetersäure legt in der Mitte das Metall bloß, welches als Leiter gedient hatte.

Essigsäures Blei. Auf *positivem* Gold und Silber *) bilden sich binnen wenigen Augenblicken verschiedene, concentrische, mit Regenbogenfarben schillernde Ringe, von eben so lebhaft glänzender Farbe, wie die, welche man in den flachconvexen Linsen *Newton's* bemerkt. Diese schillernden Ringe entwickeln sich einer aus dem andern, indem sie nach Art der Wellen fortschreiten; ihre Lebhaftigkeit und Nettigkeit hängt zu einem großen Theile ab von dem Grade der Politur der Oberfläche, auf welcher sie hervortreten. Auf wenig polirten Flächen zeigen sie sich gewöhnlich schwach und verwirrt. Sie widerstehen der Wirkung eines mäßigen Feuergrades, aber verschwinden gänzlich durch Salpetersäure. Dieser Umstand, verbunden mit anderen Betrachtungen, welche sich von selbst hiebei aufdrängen, läßt wenig Zweifel über die wahre Natur dieses Phänomens. Es scheint nämlich, als habe man es hier nur mit dünnen Häutchen (*lames minces*) zu thun, welche durch den Einfluß des elektrischen Stromes niedergeschlagen wurden auf der Oberfläche des Goldes und Platins.

*) Soll, wie man nachher sieht, heißen: auf positivem Gold und Platin. Schw. Sdl.

Weniger bestimmt, aber viel mannigfaltiger, wird die Erscheinung, wenn man die Anzahl der Spitzen am negativen Pole vermehrt, und diese zu regelmässigen Figuren, z. B. in Gestalt eines Triangels, Vierecks u. s. w. anordnet. So viele Spitzen, so viele Systeme concentrischer, Regenbogenfarben schillernder Ringe bilden sich auf der entgegengesetzten Platte; und diese durchkreuzen und schneiden sich nicht bei ihrer Verbreitung, wie dies Wellen thun würden, sondern, wenn sie mit einander in Berührung gekommen sind, vergrößern sie sich blofs in der Richtung nach Aussen: so dafs sie nur *einen* gemeinschaftlichen äufsern Umkreis bilden. Beim Anblick dieses Phänomens erinnert man sich augenblicklich der *schwingenden Scheiben*: man glaubt die Erscheinungen vor sich zu sehen, welche *Chladni*, *Paradisi* und *Savart* hervorbrachten in dem Staube, womit eine, von ihrem Mittelpuncte aus in Schwingung gesetzte, Scheibe überzogen worden. — Auch *positives* Silber zeigt die nämlichen Regenbogen-Figuren, jedoch weniger deutlich, als Gold und Platin. — Blei, Zinn, Wismuth und Spiesglass zeigen nichts bemerkenswerthes.

Essigsäure. Auf *positivem* Gold und Platin war nichts zu bemerken, als dafs sie sich färbten wie mit dem essigsauren Blei, nur weniger bestimmt und beständig.

Essigsaures Kupfer. Auf *positivem* Platin, Gold und Silber, nichts oder beinahe nichts bemerkenswerthes. Dies ist aber nicht der Fall, wenn diese Metalle *negativ* elektrisch sind. Auf dem Silber z. B. bilden sich oft vier concentrische Ringe, welche, der Luft ausgesetzt, folgende Farbenschattirungen an-

nehmen: auf einen dunkelblauen Mittelpunct folgt ein rothgelblicher Ring, dann ein minder dunkeler blauer und endlich eine andere Schattirung von Rothgelb, welche einen viel breiteren Ring bildet, als die erste. Eine dünne Schicht Salpetersäure macht diesen letztern verschwinden; die drei inneren bleiben zurück mit den gewöhnlichen Farben des Kupfers in seinen beiden Zuständen, als Oxyd nämlich und als Metall. In der Mitte zeigt sich das Oxyd, dann folgt das reine Metall, umgeben von einem zweiten Oxydringe. — Platina und Gold bieten analoge Erscheinungen dar.

Essigsaurer Baryt. Auf *positivem* Gold und Platina keine besondere Erscheinung; auf *positivem* Silber drei kleine, concentrische, abwechselnd helle und dunkle Ringe.

Essigsaurer Kali. Auf *positivem* Gold und Platina keine eigenthümliche Erscheinung. — Auf *positivem* Silber ein dunkler Ring, in der Mitte dreier anderer, 4 Linien im Durchmesser haltender. Diese sind umgeben von einem sehr glänzenden Silbernetze, auf welches ein Hof folgt von verschiedenartigen, aber schwachen Farben. Der dunkle Ring nimmt nur erst im Momente des Oeffnens der Kette die ihm eigenthümliche Farbe an; man möchte sagen, der Flor, welcher die äußeren Ringe bedeckt, schlägt sich auf den Mittelpunct zurück in dem Augenblicke, wo der elektrische Strom zu wirken aufhört; so wenigstens urtheilt das Auge. — Dieses letztere Phänomen verdient Aufmerksamkeit, insbesondere, wenn man erwägt, daß es mir nur bei dem essigsaurer Kali vorgekommen.

Essigsaures Quecksilber. Es wurde auf Gold und auf Kupfer versucht, aber weder am *positiven* noch am *negativen* Pole bot es irgend eine besondere Erscheinung dar.

Essigsaures Kupfer und Blei, mit einander gemischt. Auf *positivem* Gold und Platin schöne Regenbogenfarben, als ob man mit dem essigsauren Blei allein den Versuch angestellt. Sollte dieses Salz das einzige seyn, welches die Eigenschaft besitzt jene beiden am schwierigsten oxydirbaren Metalle auf die angegebene Weise zu färben? Wenn aber diese Regenbogenfarben, wie es scheint, herrühren von einer der in jener Lösung befindlichen Substanzen, welche sich in dünnen Blättchen auf die Oberfläche dieser beiden Metalle absetzen, warum geschieht dies nicht ebenso bei den anderen Metallen? Diese Frage ist es vielleicht werth, daß der Scharfsinn der Chemiker sich daran übe. — Auf *positivem* Silber bildet sich eine große Anzahl concentrischer Ringe, die gewöhnlich folgendermaßen angeordnet sind. In der Mitte befindet sich ein dunkler Ring; hierauf folgt ein gelber ins Rothe spielender, dann ein dritter dunkel-schwarzer, ein schöner Ring von reinem Kupfer, ein schwarzer, jedoch minder dunkler als der dritte und endlich eine Zone von schwacher kupferiger Färbung. Eine dünne Schicht von Salpetersäure über diese Kette von Ringen hinweggeführt, macht in der Mitte den Glanz des Silbers frei, umgeben von vier, wie gewöhnlich abwechselnden, oxydirten und metallischen Kupferringen. Diese werden noch deutlicher durch ein zweites Abwaschen mit Salpetersäure.

Salzsaures Zinn. Es wurde auf Gold, Wismuth

und Stahl, sowohl in *positivem* als *negativem* Zustande versucht. Nichts bemerkenswerthes, als der gewöhnliche Wechsel heller und dunkler Ringe auf dem *positiven* Wismuth.

Salzsaurer Kobalt. Auf *positivem* Silber, concentrische ziemlich deutliche Regenbogenfarben. Um diese so nett als möglich hervortreten zu machen, ist es rathsam, einen sehr schwachen Strom anzuwenden, wie z. B. der war, welchen mir 4 bis 5 meiner kleinen Paare lieferten. — Auf *positivem* Platin und Stahl, keine Erscheinung.

Weinsteinsaures Antimonoxydalkali (Bleichstein). Auf *positivem* Silber, fünf, von der Mitte ausgehend, folgendermaßen gefärbte Ringe. Der erste dunkel, der zweite silberweiß, der dritte himmelblau, zum Violetten neigend, der vierte silberweiß, der fünfte violett; aber lichter an seinem äußern Rande. — Auf *negativem* Silber, fünf andere concentrische Ringe, von welchen der erste schwarz, der zweite gelbröthlich, der dritte schwarz, der vierte hellblau, der fünfte schwach dunkelgefärbt.

Chlorsaures (?) Platin. Auf *positivem* Silber, ein schwarzer Fleck im Mittelpuncte, nachher ein aschgrauer Ring, dann ein schwacher Regenbogenschim-mer. — Auf *negativem* Silber, ein schwarzer Fleck im Mittelpuncte, umgeben von einem hellen Ringe; dann ein dunkeler mit einem schwachen Regenbogenschim-mer in seinem Umkreise, und endlich ein anderer beinahe schwarzer Ring. — Auf *positivem* Platin, keine Erscheinung; auf *negativem*, zwei kleine ins Schwarze neigende Ringe im Umkreise eines weissen.

Salpetersaures Kupfer und Silber, vermischt. Auf positivem Silber, in der Mitte ein Ring von hellglänzendem Silber, dann ein dunkler, hierauf ein zweiter Silberring, und endlich ein schwach dunkelgefärbter.

Phosphorsäure. Auf positivem Silber, in der Mitte ein kleiner gelber Ring, hierauf ein röthlicher, dann ein silberweisser und ein großer Hof von verschiedenartiger Färbung, anfangend mit Gelb und mit Violett sich endigend.

Sauerkleesäure. Auf positivem Silber, drei sehr deutliche Ringe; der erste gelb, der zweite röthlich und der dritte, äussere, wie der erste, aber breiter.

Kohlensäuerliches Kali. Auf positivem Silber, zierlich geordnete concentrische Ringe, welche unter den Augen sich erweitern und endlich eine schöne Abstufung von Farbenschattirungen darbieten. Ich bedeckte die Silberscheibe mit einem Stück Mouselin, um zu sehen, ob das Phänomen hierdurch eine Abänderung erleide; es blieb dieses jedoch ganz ohne Einfluss. — Auf positivem Gold und Zinn, keine Erscheinung.

Gewöhnliches Kochsalz. Auf positivem Silber, eine Reihe concentrischer Ringe, umgeben von wechselnden Regenbogenfarben. Das Phänomen ist in diesem Falle weniger bestimmt und beständig, als in allen vorigen, und sehr kurze Zeit hindurch erhält es sich in seinem vollen Glanze. Die Berührung der Luft schwächt die in vollkommener Harmonie mit einander stehenden Farbenschattirungen etwas und verwirrt sie. Wenn man die Silberplatte schnell erhitzt, so nehmen alle Ringe eine schöne

rothe Farbe an, deren Intensität verschieden ausfällt nach Malsgabe derjenigen, welche die verschiedenen Farbenringe vorher besaßen; hiernach erlangen diese Farben eine gewisse Beständigkeit. Uebrigens verschwinden unter dem Einfluß der Hitze einige der äußeren Zonen, wie auch ein Theil der centralen. Dieser Umstand scheint mir nicht schwer zu erklären. Die regelmäßige Vertheilung der elektro-magnetischen Substanzen in Gestalt dünner Blättchen nimmt im Mittelpuncte der Silberscheibe ihren Anfang und schreitet von da aus, sich beständig ver-ringernd, fort bis zum äußersten Umkreise. Die äußeren Lagen sind von einer sehr großen Zartheit und werden durch die Wirkung der Hitze zerstört. Gegen den Mittelpunct zu ist die Ablagerung viel beträchtlicher; aber eben deswegen bildet sich eine Art von Kruste, welche durch das Feuer rissig wird und sich leicht von dem Metall abschilfert. — Auf positivem Kupfer, ein Wechsel heller und dunkler Ringe, von dem Centrum ausgehend, welches frei bleibt vom Ueberzuge. — Auf positivem Messing, verschiedene concentrische Ringe, welche, mit Lin-sen gereinigt, dem Auge als 3 bis 4 abwechselnd- roth- und gelbgefärbte Ringe erscheinen. Die rothen rühren von dem im Messing enthaltenen Kupfer her, welches hier also seinen Zinkgehalt verloren. — Auf positivem Zinn und Platin, keine Erscheinung.

Salzsaures Kali, Natron und Ammoniak. Diese Salze wirken fast ganz wie das Kochsalz. *)

*) Alle diese Salze zeigen mehr oder weniger Wirkung auf das positive Messing; dasjenige aber, welches den Wechsel der Kupferringe am deutlichsten hervortreten macht.

Kohlensäuerliches Natron. Auf positivem Silber, eine Reihe verschiedenartig gefärbter Ringe, in welcher besonders das Blau hervortritt.

Schwefelsaures Natron. Auf positivem Silber, fünf kleine concentrische Ringe; im Mittelpuncte ein schwarzer Fleck, hierauf ein hellblauer Ring, dann zwei andere dunkle, zwischen welchen wiederum ein hellerer sich befindet.

Harn. Auf positivem Silber, verschiedene Ordnungen ausgezeichnet glänzender schillernder Ringe um einen dunklen Mittelpunct. Getrocknet zeigen sich diese Farben luftbeständig.

Harnstoff. Er wirkt beinahe wie der Urin, nur sind die Farben welche er hervorbringt minder unbestimmt (*moins vagues*).

Harn und Kochsalz. Auf positivem Silber, wie in den vorhergehenden Fällen, aber die viel zahlreicheren Farberinge sind hier auch viel schmaler. Im Feuer nehmen diese Ringe eine schöne rothe Farbe an, ohne daß eine Verwirrung entsteht unter den verschiedenen Schattirungen, welche sich vollständig erhalten. — Auf positivem Platin, keine Wirkung. — Auf positivem Messing und Kupfer, eine kleine Zahl unbedeutender Ringe.

Weiter habe ich meine Versuche nicht getrieben,

ist das salzsaure Kali. In diesem Falle ist das Näheren der *negativen Spitze* und des *positiven Messinge* ein so wesentliches Erforderniß, daß jede Spur von Wirkung aufhört sichtbar zu werden, bei einer Entfernung von ein bis zwei Linien. Ich bemerke diesen Umstand als eine zu beobachtende Regel für diejenigen, welche versucht seyn möchten andere Legirungen zu prüfen nach dieser Methode, welche von eben so schleuniger als kräftiger Wirkung auf das Messing ist.

N.

jedoch führen sie selbst in dieser Beschränktheit vielleicht zu wichtigen Folgerungen; für den gegenwärtigen Augenblick aber scheinen sie nur folgende beide Resultate darzubieten. Das erste ist die bei einigen elektro-negativen Substanzen entdeckte Eigenschaft, daß sie unter gewissen bestimmten Verhältnissen haften auf der Oberfläche einiger der weniger oxydirbaren Metalle, und zwar in so dünnen und regelmässigen Schichten, daß sie zur Entstehung des eleganten Phänomens farbiger Ringe in tausend wechselnden Gestalten Veranlassung geben. Wahrscheinlich werden die Künste dieses neue Verfahren von Färbung sich zu Nutze machen, und vielleicht wird es ihnen gelingen dasselbe ohne große Mühe zur Verzierung einiger Gegenstände des Luxus mit Vortheil anzuwenden. Uebrigens greifen die elektronegativen Substanzen, wenn sie sich nicht absetzen auf die Metalle in Gestalt dünner Blättchen, doch die Oberfläche derselben gewöhnlich an, und zwar nicht auf ein und dieselbe Weise, oder wie man anfangs meinen möchte, mit von der Mitte aus immer steigender oder abnehmender Intensität, sondern in regelmässigen Intervallen oder, um sich dieses Ausdrucks zu bedienen, gemäß einem Gesetze, welches dem der *Interferenzen* analog ist. Am negativen Pole, wo sich die electropositiven Stoffe hinbegeben, bemerkt man dasselbe Phänomen: Abwechslung nämlich von oxydirten und rein metallischen Ringen. Dieser Wechsel macht das zweite Resultat aus, von welchem ich vorher gesprochen. Sollte es wirklich so seyn, daß die strahlende Verbreitung der elektrischen Körper einem Gesetze der Interferenz unterworfen sey? Ohne Zwei-

fel finden hier gewisse Abwechselungen Statt; um aber diese nach ihrem wahren Werthe zu beurtheilen, ist es rathsam neue Versuche abzuwarten.

Reggio, d. 20. November 1826.

3. *Elektrometrische Versuche;*

von

Dr. Stefano Marianini *).

Professor der Physik und angewandten Mathematik am
Lyceum zu Venedig.

E r s t e r T h e i l.

Erster Abschnitt.

*Ueber das Verhältniß der Stärke elektromotorischer Apparate
zu den dadurch bewirkten Ablenkungen der Magnetsadel.*

Marianini setzte sich zuerst das Ziel, die Verhältnisse zwischen der Stärke elektromotorischer

*) Dieser interessante Aufsatz ist ein gedrängter, sehr zweckmäßiger Auszug aus einem größern Werke des italienischen Physikers: „*Saggio di Esperienze electrometriche etc. Venezia 1825. 8.*“, welchen die Herausgeber der *Ann. de Chimie et de Physique* (Octbr. 1826. S. 113. und ff.) gegeben haben. „Das Werk des Herrn *Marianini*“ heißt es in einem kurzen Vorwort, „ist zu betrachten als eine Sammlung ausgezeichneteter Abhandlungen über die interessantesten und zartesten der elektrischen Phänomene. Da es in Frankreich wenig bekannt ist, so glauben wir einen ausführlichen Auszug davon mittheilen zu müssen. Der Verfasser giebt an, daß er, vom Monat März des Jahres 1823 an, den größten Theil seiner Resultate dem Athenäum zu Venedig mitgetheilt habe, und daß mehrere dieser Abhandlungen in den italienischen Zeitschriften eingedruckt worden. Da wir das Datum dieser verschiedenen Bekanntmachungen nicht genau kennen, so war es nicht möglich, über die fragliche Priorität derselben Untersuchungen anzustellen.“ Einiges aus diesem Aufsatz wurde bereits im Jahrbuche 1826. III. 336. mitgetheilt, was den Leser begierig machen konnte, vollständig diese Untersuchungen kennen zu lernen. Schw.-Sdl.

Apparate und den Ablenkungen der Magnetnadel zu bestimmen, welche Statt finden, je nachdem man die leitende Flüssigkeit, die Oberfläche oder die Zahl der Metallscheiben verändert. Die bei diesem Versuchen angewandte, $7\frac{1}{4}$ Zoll lange, auf einem Hütchen ruhende Magnetnadel wurde unter einen einfachen, in einer Länge von ungefähr $2\frac{1}{2}$ Fufs horizontal gespannten Leitungsdraht gestellt. Es scheint jedoch, als ob der grösste Theil der von dieser Nadel erhaltenen Ausweichungen zu klein sey im Verhältnifs zu den möglichen Beobachtungsfehlern, als dafs man die einfachen Gesetze, welche daraus zu folgen scheinen, für in aller Strenge genaue ansehen dürfte.

Plattenpaare von Kupfer und Zink, 1 bis 6 Zoll im Gevierte, erzeugten Ausweichungen, welche ganz deutlich der Oberfläche proportional waren. Der grösste Ausschlag der Nadel bei diesen Versuchen stieg nur bis auf 8° .

Bei der Vergleichung eines Paares von 24 Zoll im Gevierte mit einem blofs einzölligen fand *Mariani*, dafs die Abweichungen (12° und ungefähr 2°) in keinem höheren Verhältnisse stehen, als 1:6. Er nimmt an, dafs in diesem Falle der Leitungsdraht nicht ausreiche, um mit der nöthigen Schnelligkeit die ganze Masse der von den großen Platten entwickelten Elektrizität durchströmen zu lassen. Aber er untersuchte nicht, ob ein dickerer Draht dem Gesetze der Proportionalität entsprechende Resultate geliefert haben würde, sondern begnügt sich damit, zu zeigen, dafs, wenn man eine zweite Verbindung bewerkstelligt mittelst eines von der Nadel in so weit entfernten Drahtes, dafs er keine Einwirkung darauf

ausüben kann, der Einfluss eines kleinen Plattenpaares auf die Nadel fast gänzlich aufgehoben werde, während der eines gröfseren blofs vermindert wird. Um Verwirrung zu meiden, nennt der Verfasser diesen zweiten Draht *Erreger* (excitateur) [wofür besser *Nebenleiter* zu setzen], *Leiter* (conducteur) aber nur denjenigen, welcher allein die Bewegung der Nadel hervorbringt.

Wenn die Schliessung durch beide Drähte zugleich Statt fand, so stieg der vom elektrischen Strome abhängige Ausschlag der Nadel, bei Plattenpaaren von 24 Zollen, noch auf 3° ; wenn aber, anstatt die Platten unmittelbar zu berühren, die Enden des Leitungsdrahtes nach und nach an verschiedenen Punkten des Nebenleiters befestigt wurden: so nahm die Wirkung des ersteren auf die Nadel, welche, als die Berührungspunkte 8—10 Zoll von einander entfernt waren, gleich Null oder kaum bemerkbar war, in eben dem Mafse rasch zu, als jene einander genähert wurden. Es ist keine genaue Messung angegeben; *) doch sind diese Verschiedenheiten sehr merkwürdig.

Platten von verschiedener Masse, aber von gleicher Gröfse der Oberfläche, üben gleiche Wirkung aus. Kommen die Platten nicht in ihrer ganzen Ausbreitung mit dem flüssigen Leiter in Berührung, so wird

*) Auch treten noch mehrere Nebenrückfichten ein. Jedoch dieser Aufsatz soll vor der Hand blofs in treuer Uebersetzung gegeben werden; späterhin findet sich wohl Gelegenheit zu Nachträgen. Manche der folgenden Versuche, wie z. B. der sogleich folgende, über relative Gröfse der Kupfer- und Zink-Platten, werden den Leser sogleich an früher unter uns bekannte erinnern, deren Bestätigung aber willkommen ist. d. Red.

die erzeugte Wirkung nur abhängig seyn von dem nächsten Theile und proportional der Gröfse desselben.

Bis jetzt sind die Kupfer- und Zinkplatten als von gleicher Gröfse angenommen worden. Die Wirkung nimmt nur sehr wenig zu, wenn man die Zinkfläche um vieles gröfser macht als die des Kupfers; sehr schnell steigt sie aber, wenn man dem Kupfer im Verhältnifs zum Zink eine gröfsere und immer gröfsere Oberfläche giebt. Die elektromagnetische Wirkung ist dann, innerhalb gewisser Grenzen, proportional der Flächengröfse des eingetauchten Theiles der Kupferplatte. Man mufs aber die grösste Sorgfalt anwenden, dafs die Platten vor dem Eintauchen sich immer in dem nämlichen Zustande befinden, z. B. immer den nämlichen Metallglanz besitzen. Man würde nur unregelmäfsige Resultate erhalten, wenn man, um die Wirkung zu erhalten, welche von einer gröfseren Oberfläche hervorgebracht wird, das nämliche Paar tiefer und tiefer in den flüssigen Leiter einsenken wollte, weil der benetzte Theil in den folgenden Augenblicken nicht in dem Grade wirken würde, wie die neuerdings eingetauchten Portionen.

Zweiter Abschnitt.

Ueber das Verhältnifs der elektrischen Spannungen zu den Ausweichungen der Magnetnadel.

Die Spannung ist verschieden nach der Natur der in Contact gebrachten Substanzen und nach der Zahl der Paare. Nach *Volta's* Versuchen ist die Spannung der Paare von Kupfer und Zink gröfser als die Spannung der Paare von Kupfer und Blei; diese übertreffen wiederum solche von Kupfer und Zinn; noch schwächer wirken Plattenpaare von Kupfer und

Eisen: eben so verhält es sich mit dem von diesen Paaren hervorgebrachten Ausschlag der Nadel. Er beträgt 4° ; 3° ; 2° ; 1° . Wollte man aber hieraus schliessen, die Gröfse der Spannung stehe mit der elektromagnetischen Wirkung in geradem Verhältnifs: so würde man bald auf beträchtliche Ausnahmen stofsen.

Was die von der Zahl der Platten abhängige Wirkung anlangt, so wufste man bereits, dafs diese Zahl nur einen sehr geringen oder selbst gar keinen Einflufs äufere auf den grössten Theil der elektrodynamischen Phänomene. *Marianini* fand, dafs der Ausschlag der Magnetnadel, hervorgebracht durch einen elektromotorischen Apparat von einer beliebigen Anzahl Plattenpaare, immer ein Mittelwerth ist von allen den Ausweichungen, welche jedes Paar für sich betrachtet erzeugt haben würde, d. h. er ist gleich der Summe dieser Abweichungen dividirt durch die Zahl der Paare, so dafs, wenn man zu einem Apparate, aus gleich wirkenden Paaren construirt, ein anderes viel mächtigeres hinzufügt, die Wirkung desselben um ein Weniges dadurch erhöht, durch Hinzufügung eines viel schwächeren Paares dagegen um ein Geringes vermindert wird. Hiebei trug der Verfasser Sorge, die Wirkung jedes einzelnen Paares vor seiner Vereinigung mit den übrigen und wiederum nach der Trennung von denselben zu prüfen; von beiden so erhaltenen Werthen nahm er dann das Mittel als Werth für die einzelnen Paare an im Augenblicke der Messung der, von den gesammten Platten in ihrer Vereinigung ausgeübten, Wirkung.

Da die auf die Magnetnadel wirkende Thätig-

keit proportional zu seyn scheint der Quantität des elektrischen Fluidums, welche den Leitungsdraht in einer gegebenen Zeit durchläuft, so war der erste Gedanke, welcher sich dem Verfasser aufdrängte, der: die flüssigen Leiter oder die Leiter der zweiten Klasse hielten eine gewisse Menge dieses Fluidums auf oder machten dessen Bewegung langsamer, so daß bei einer galvanischen Säule die Wirkung eines jeden Paares vermindert werde im Verhältniß ihrer ganzen Anzahl. Als er aber ein einzelnes Paar nahm und die beiden Platten nach und nach durch 1, 2, 3 bis 5 Lagen (*épaisseurs*) feuchter Tuchsichten von einander trennte: so schien die Wirkung desselben nicht bemerkbar geschwächt zu werden. Es wirkt diese Ursache der Schwächung in der That mit bei dieser Erscheinung, aber nur zu einem geringen Theile.

Da *Marianini* die schwache Wirkung zusammengesetzter Säulen eben so wenig der Unvollkommenheit des Metallcontacts zuschreiben konnte: so gerieth er auf den Gedanken, sie rühre her von der Abwechselung metallischer und schlechter Leiter. Um die Richtigkeit dieser Hypothese darzutun, legte er auf ein Plattenpaar von Zink, feuchtem Tuch und Kupfer, nachdem er vorher die dadurch bewirkte Ausweichung geprüft, ein anderes unwirksames von Kupfer, feuchtem Tuch und Kupfer. Als er nun die untere Zinkplatte und die oberste von Kupfer mit den Enden des Leitungsdrahtes berührte, so sank der Ausschlag bis auf die Hälfte der früheren Größe herab; ein drittes, dem zweiten ähnliches, Paar auf die beiden vorigen gelegt, brachte die ursprüngliche Wirkung auf ein Drittel herab.

Uebrigens waren beide letztere Paare nicht vermögend, irgend eine elektromotorische Thätigkeit zu erzeugen.

Auf gleiche Weise kann man auf das Drittel der Wirksamkeit herabbringen einen aus drei thätigen Paaren von Zink, genästem Tuch und Kupfer bestehenden Apparat, wenn man ein einziges dieser Paare umkehrt. In der That heben zwei derselben elektromotorisch sich dann auf, aber der zwiefache Wechsel guter und schlechter Leiter setzt die von dem einzigen Paare hervorgebrachte Wirkung noch auf ein Drittel herab. Der Gedanke ist natürlich, daß in einer, aus lauter wirksamen Elementen construirten, Säule die Sache sich eben so verhalten werde. Jedes von denselben trägt, als metallischer, mit einem flüssigen in Berührung stehender Leiter, dazu bei, die durch die übrigen hervorgebrachte Wirkung zu schwächen, weil nach *Volta* das Leitungsvermögen der Körper keine Veränderung erleidet durch die elektromotorische Thätigkeit, welche sie bei ihrer wechselseitigen Berührung ausüben.

Die vorhergehenden Resultate generalisirend, findet *Marianini*, daß die Wirkung eines, aus einer beliebigen Anzahl thätiger und unthätiger Elemente bestehenden, Apparates gleich sey dem Quotienten aus der Summe von den Wirkungen der thätigen Elemente, dividirt durch die gesammte Zahl der Paare, der thätigen sowohl als unthätigen, oder einfacher, durch die Zahl der abwechselnden Lagen metallischer und feuchter Leiter. Es sey n die Zahl der activen Elemente, D der Mittelwerth von der Wirkung jedes einzelnen; n' die Zahl der nicht activen

Elemente und d die Wirkung des ganzen Apparats, so wird man erhalten :

$$d = \frac{nD}{n+n'}$$

woraus sich ableiten läßt

$$\frac{D-d}{d} = \frac{n'}{n} \text{ und } \frac{D-d}{D} = \frac{n'}{n+n'}$$

Aus dieser Formel geht hervor, daß die totale Schwächung eines elektrischen Stromes zur mittlern Intensität jedes einzelnen der thätigen Elemente sich verhält, wie die Zahl der unwirksamen Lagen zur Summe der abwechselnden. Die theilweise Schwächung beim Durchgange von einem Paare zum andern ist um eben so viel geringer, als die Anzahl der Wechsellagen, welche der Strom bereits durchwandert hat, größer ist. Endlich sieht man noch, daß dieser um so weniger geschwächt seyn wird nach dem Durchgange durch die nämliche Anzahl unwirksamer Paare, je größer die Zahl der wirksamen ist. Wenn man einen unvollkommenen Leiter vergleicht einer gewissen Anzahl von Wechsellagen mehr oder weniger leitender Substanzen, so wird man sich Rechenschaft zu geben vermögen von dem Vortheile, welchen es hat, in diesem Falle [wenn nämlich durch einen unvollkommenen Leiter die Kette geschlossen war] Säulen von starker Spannung anzuwenden. *)

Warum schwächen die feuchten Zwischenlagen den elektrischen Strom so sehr, wenn sie mit metallischen Leitern abwechseln, da sie denselben doch

*) S. *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXVIII. S. 190. eine Abhandlung von Herrn August de La Rive über die nämlichen Phänomene. d. Herausgeber d. *Ann. de Ch.*

Man kann auch dieses Jahrb. 1826. III. 302. vergleichen. Schw. Sdl.

gar nicht oder nur sehr wenig hemmen, wenn sie auf eine solche Weise mit einander vereinigt werden, daß sie nur einen einzigen Leiter bilden? *Marianini* denkt sich, es finde in jenem Falle eine Art von *elektrischer Brechung* und *Rückwerfung* (*de réfraction ou de réflexion électrique*) Statt, *der des Lichtes analog*. So besitzen zwei Substanzen, durch welche sich das Licht in verschiedener Schnelligkeit hindurch bewegt, wie z. B. Luft und Wasser, einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit, wenn sie in dickeren Schichten übereinander gelagert sind; werden sie aber in sehr dünnen Schichten unter einander gemengt, wie man dieß sieht beim Schaume heftig bewegten Wassers, so bilden sie ein fast undurchsichtiges Medium. Auf gleiche Weise würde ein elektrischer Strom, nach *Marianini*, nur eine geringe Verminderung seiner Intensität erleiden bei seinem Durchgange durch eine metallische und flüssige Schicht von beliebiger Dicke, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, aber bei jeder Wechsellagerung einer größeren Zahl minder dicker Schichten, würde er neuen *Brechungen* *) unterworfen und mit großer Schnelligkeit geschwächt werden. Diejenigen, welche annehmen, daß der elektrische Strom sich in Wellenbewegungen fortpflanze, nach Art des Schalls, würden eine leichte Erklärung dieses Phänomens finden, indem sie dessen Bewegung in metallischen und schlechten Leitern verglichen mit der des Schalles **) in festen und elastisch-flüssigen Körpern.

*) *Rückwerfung* müßte es seyn — setzen die Herausgeber der *Ann. de Chim.* bei. d. Red.

**) Vergl. dies. Jahrb. 1826. III. 318.

d. Red.

Hier mögen einige Versuche folgen zur Unterstützung der vorhergehenden Theorie. Ein länglich runder, 11 Zoll langer Kasten von überfirnisstem Holze wurde durch fünf, transversal eingefügte Bleiplatten in sechs Fächer abgetheilt, von welchen das eine 6, die anderen nur 1 Zoll lang waren. Alle diese Fächer wurden mit dem nämlichen flüssigen Leiter angefüllt. Man konnte so ein Plattenpaar von Kupfer und Zink in diese Flüssigkeit eintauchen auf solche Weise, daß beide Platten immer in der nämlichen Entfernung (5 Zoll) von einander blieben. Die Schließung wurde zuerst mit dem flüssigen Leiter allein, nachher aber durch eine oder mehrere Bleiplatten *) hindurch bewerkstelligt. Die Bedingung, daß die Entfernung der Platten constant bleibe, ist wesentlich, weil die Intensität eines elektrischen Stromes merklich sich ändert mit der Ausdehnung der flüssigen Schicht, welche er durchlaufen muß, sobald diese einigermassen beträchtlich ist, z. B. mehrere Zolle mißt. Die Zink- und Kupferplatten waren 14 Linien breit und wurden 2 Zoll tief eingetaucht.

Zahl der zwischen den Kupfer-Zinkplatten in- stehenden Bleiplatten.	Abweichungen der Magnetnadel
0 " " "	3° 0'
1 " " "	1 0
2 " " "	0 35
3 " " "	0 20
4 " " "	0 15
5 " " "	kaum zu schätzen

*) Gold- oder Platinplatten würden (wenn nicht etwa Chlorin oder Königswasser in der Flüssigkeit sich befand) ganz isolirt haben. Der Leser wird sich von selbst an Jäger's, merkwürdige, chemisch, aber nicht elektrisch — sehr wahrscheinlich jedoch magnetisch —

Der flüssige Leiter bestand in schwach gesalzenem Wasser ($\frac{1}{200}$ Kochsalz).

Bei Anwendung von Zink- und Kupferplatten von einer doppelt so grossen Oberfläche:

Zahl der Zwischenmetalle.			Abweichungen.
0	„	„	6° 0'
1	„	„	2 45
2	„	„	1 0
3	„	„	0 40
4	„	„	0 25
5	„	„	0 15

Der Abstand der Platten von einander blieb stets 5 Zoll.

Dritter Versuch. Die ersteren Platten; als flüssiger Leiter diente Meerwasser.

Zahl der Zwischenmetalle.			Abweichungen.
0	„	„	7° 15'
1	„	„	3 15
2	„	„	1 30
3	„	„	0 30

Diese Resultate stimmen nicht überein mit denjenigen, welche man erhielt als ein gefeuchtetes Tuchstück die Platten trennte; denn in der That brachte damals ein unthätiges Paar die Wirkung auf die Hälfte herab, während eine einzige metallische Zwischenplatte eine Verminderung von mehr als die Hälfte giebt. *Marianini* wirft sich die Frage auf, ob dieser Unterschied wohl abhängen möge von der viel grösseren Ausdehnung des flüssigen Leiters? Er hat sich vorgenommen, diese Frage gehauer zu erörtern.

Man kann diesen Versuch mit den Zwischenmetallen leicht wiederholen mit einigen Tassen, welche mit dem flüssigen Leiter angefüllt und durch kleine umgebene Metallblättchen mit einander verbun-

unwirksame Säule erinnern, in welcher der feuchte Leiter jedesmal mit am Rande trockenen Goldstücken unterbrochen war.

d. Red.

den werden: Der Verfasser hat versucht, auf diesem Wege die kleinen Unterschiede auszumitteln, welche in Hinsicht auf dieses, die Elektrizität gleichsam absorbirende, Vermögen Statt finden bei Zwischenmetallen verschiedener Art, z. B. bei solchen von Blei, Zinn u. s. w.; er gelangte aber, der geringen Empfindlichkeit seines Apparates wegen, nicht zum Ziele.

Was sonst die Wirkungen der Säule anlangt, in Hinsicht auf Erschütterungen nämlich, Geschmack und Funken, so konnte *Marianini* keinen Unterschied bemerken, er mochte nun die Pole unmittelbar berühren oder den elektrischen Strom durch mehrere Zwischenmetalle hindurchgehen lassen.

Um zu erklären, wie eine secundäre Säule, bestehend aus, durch einen feuchten Leiter getrennten, Platten von einem einzigen Metalle, sich lade, wenn man ihre Pole in Verbindung bringt mit denen einer wirkenden Säule, nahm *Ritter* an: die abweichenden Lagen von guten und schlechten Leitern hielten den elektrischen Strom, indem sie ihn in seiner Bewegung hemmten, theilweise zurück und entladeten sich nachher allmählig. *Volta* schreibt dieses Phänomen der Zersetzung der salinischen Substanzen zu, welche zwischen den Metallplatten sich befinden. Die vorhergehenden Versuche treiben dazu an, *Ritter's* Ansicht einer neuen Prüfung zu unterwerfen, indem sie die absorbirende Wirkung metallischer und feuchter Wechsellagen beweisen. *Marianini* hat sich vorgenommen, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand zu unternehmen. *)

*) Dieses ist bereits geschehen; *Marianini's* Versuche sind
 Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1826. II. 1. (N. R. B. 19. Hft. 1.)

Z w e i t e r T h e i l .

Untersuchungen über die relative elektromotorische Kraft der Leiter erster Klasse.

Da *Marianini* die Absicht hatte, eine Scale zu bilden aus den verschiedenen guten Leitern in Hinsicht auf ihre elektromotorischen Kräfte: so mußte er die Bedingungen, welche diese Kraft verändern können, einzeln prüfen; nämlich den Einfluß der Oxydation, den der Elektrizität selbst, d. h. eines Stromes, dem der Körper zuvor unterworfen worden; ferner den Einfluß des Contactes feuchter Körper und endlich den der Temperatur.

Erster Abschnitt,

Einfluß der Oxydation.

Im Allgemeinen glaubt man, die Oxydation der Metalle verringere die elektromotorische Kraft derselben. Es verhält sich ganz anders. Wenn man nämlich zwei Eisenplatten von gehörigem Metallglanze, welche homogen genug sind, um keinen auch nur irgend bemerkbaren elektrischen Strom zu erregen, in eine Flüssigkeit eintaucht und beide mittelst eines Leitungsdrahtes unter einander verbindet, dann eine derselben sorgfältig abtrocknet, die andere aber mit Rost sich überziehen läßt, und endlich einige Tage nachher von Neuem ein Paar aus diesen Platten bildet: so findet man, daß ein sehr bemerkbarer Strom von der oxydirten Platte aus zu der nicht oxydirten überströmt. Giebt man der oxydirten Platte den vorigen Metallglanz wieder, so wird sie wieder-

publicirt worden in den beiden jüngst erschienenen Hefen des *Giornale di fisica*, aus welchen sie in dem nächsten Heft dieses Jahrbuches den Lesern mitgetheilt werden sollen. *Schw.-Sill.*

unfähig, eine solche Strömung hervorzubringen. Zwei Zink-, Kupfer-, Blei-, Zinn- und Wismuth-Platten zeigen die nämliche Erscheinung. Die Oxydation vermehrt daher stets die elektromotorische Kraft des Metalles, d. h. sie erhöht die Kraft, mit welcher dieses Metall die positive Elektrizität in einem andern zurückstößt und sich selbst negativ elektrisirt.

Immer gelangt man zu dieser Schlussfolge, wenn man ein Plattenpaar aus verschiedenen Metallen bildet. In einem Kreise von Zink und Eisen erhöht man die Intensität des Stromes, indem man das Eisen oxydirt; durch dieselbe Oxydation vermindert man die Wirkung in einem Eisen-Kupfer-Paare. Die Oxydation ist sogar vermögend, den Rang, welchen ein Körper in der Reihe der Elektromotoren einnimmt, verschiedentlich abzuändern. So wird in einer Blei-Zinn-Kette das Zinn positiv elektrisch; oxydirt man aber das Blei allein, so bewegt sich der Strom in entgegengesetzter Richtung; wenn aber nach einigen Minuten die vorher gebildete Oxydschicht durch die gesäuerte Flüssigkeit entfernt worden; so nimmt er seine vorherige Richtung wiederum an. Wenn man eine ganz mit Grünspan überzogene Messingplatte mit einer Kupferplatte von vollkommen metallischem Glanze paart, so wird das Kupfer positiv elektrisch; wird das Messing gut gereinigt, so erhält man eine entgegengesetzte Wirkung. — Wismuth, Kobalt, Nickel und Antimon stehen, in Hinsicht auf ihre elektromotorische Kraft, über metallisch glänzendem; aber unter oberflächlich leicht oxydirtem Kupfer; wenn man jedoch die Ober-

fläche des Antimons ein wenig oxydirt, so wird dieses wiederum kräftiger werden, als das mit Oxyd verunreinigte Kupfer. Das Wismuth endlich muß, je nachdem es oxydirt ist oder nicht, bald vor bald nach dem Kobalt eingebracht werden.

Bei den gewöhnlichen Zink-Kupfer-Säulen vermindert sich die in den ersten Momenten Statt findende Wirkung sehr schnell, sey es nun, weil die gesäuerte Flüssigkeit die Oberfläche des Zinks oxydirt, oder weil sie die dem Kupfer anhängende Oxydlage hinwegnimmt. Beide Ursachen wirken zusammen in dem nämlichen Sinne.

Zweiter Abschnitt.

Einfluß elektrischer Ströme auf die Veränderung der elektromotorischen Kraft der Körper.

Elektrische Ströme gehören zu den Ursachen der Oxydation und Desoxydation; nur indirect daher könnte jenen die Veränderung beigemessen werden, welche sie in der elektromotorischen Kraft der Metalle hervorbringen, wenn sich diese Veränderung nicht auch kund thäte ohne Spur gleichzeitiger Oxydation, und bei flüssigen Leitern von der verschiedensten Art, vorausgesetzt, daß sie gleiche Leitungsfähigkeit besitzen.

Um weitschweifige Umschreibungen zu vermeiden, soll durch die Worte: Metall von *höherer, niedrigerer* und *gleicher* elektromotorischer Kraft (*métal supérieur, inférieur ou égal en force électromotrice*) in Vergleich mit einem anderen, stets dasjenige bezeichnet werden, welches im Contact mit diesem zweiten negative oder positive Elektrizität annimmt, oder!

gar keine Spur elektrischer Thätigkeit wahrnehmen läßt. *)

So zeigte die Abweichung der Magnetnadel, als ein Platina-Graphit-Paar in ein Gemisch von 100 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure eingetaucht wurde, an, daß die Platina im Contacte mit Graphit *positiv* elektrisch werde; nach mehrmals wiederholtem Eintauchen verhielt sie sich *indifferent* und bald nachher hatte sie *negative* Elektricität angenommen, denn die Abweichung fand in entgegengesetzter Richtung Statt. Der Graphit, besonders geprüft, hatte an elektromotorischer Kraft weder gewonnen noch verloren. Die Platina hatte einen höheren Grad erlangt, als der, welchen sie von Natur besitzt; aber zum Rothglühen erhitzt und selbst im kochenden Wasser verlor sie denselben wieder und wurde im Contact mit Graphit wiederum *positiv*.

Gold und Silber, beide *positiv* im Contact mit Graphit, bieten, obgleich auf eine weniger ausgezeichnete Weise, die nämlichen Erscheinungen dar. Eine Legirung von Silber und Kupfer, in welcher beide Metalle in dem Verhältniß von 3:1 vorhanden, besitzt von Natur nur einen wenig höheren elektromotorischen Werth, als Zink; aber dieses wird um Vieles höher, wenn jene Legirung vorher mit einer Graphitscheibe in Verbindung gesetzt worden. In einem Platina-Gold-Paare, wo die Platina den positiven Pol bildet, wird diese durch wiederholtes Ein-

*) Dennoch gewinnt die Darstellung an Deutlichkeit, ja sogar an Bündigkeit, wenn die gewöhnlichen Ausdrücke negativ, positiv und indifferent, beibehalten werden — darum habe ich es meistens vorgezogen, mich dieser Worte zu bedienen.

tauchen indifferent und zuletzt negativ. Erhitzt, nimmt sie ihren gewöhnlichen Zustand wieder an, blosses Reiben aber führt sie nicht wieder in denselben zurück.

Bringt man die Platinaplatte für sich allein in den flüssigen Leiter, so nimmt die elektromotorische Kraft derselben nicht zu; nicht eher geschieht dies, als bis die Graphitscheibe in dieselbe Flüssigkeit eingesetzt worden, und zwar erst in dem Augenblicke, wo man, durch Verbindung beider Platten mittelst des Leitungsdrahtes, die Kette geschlossen hat. Jene Wirkung ist also von dem elektrischen Strome ausgegangen.

Ein entgegengesetzter Strom bringt eine entgegengesetzte Wirkung hervor. So werden Platina, Gold, Silber, welche im Contact mit Graphit indifferent geworden, wieder positiv gegen dasselbe, nachdem mit Zink-, Blei-, Zinn- oder Kupfer-Scheiben Paare daraus gebildet worden, in welchen diese Metalle die negativen Pole bilden.

Im erstern Falle, wenn die Platina positive Electricität angenommen, entwickelt sich auf der Oberfläche desselben Sauerstoffgas und fixirt sich hier vielleicht *): im andern, wo das Metall entgegengesetzt elektrisch, wird es vielleicht durch eine Entwicklung von Wasserstoffgas in seinen gewöhnlichen Zustand zurückgeführt. Dann würde man annehmen müssen, daß das Hydrogen gleichfalls haften an der Oberfläche der Metall-Platten; denn, wenn man durch einen elektrischen Strom die elektromotorische

*) Hydrogenirte Kohlen werden positiv elektrisch im Contacte mit anderen nicht hydrogenirten. M.

Kraft derselben erhöht hat, so wird dieselbe von einem entgegengesetzten Strome unter ihren ursprünglichen Grad zurückgeführt, während die Wärme ihnen nur den neuen Zuwachs wiederum entzieht.

So gaben zwei gleiche und vollkommen homogene Silberplatten kein Zeichen von Elektrizität, wenn man sie zu einem Paare mit einander verband; nachdem man aber die eine, in Verbindung mit einer Zinkplatte, nur eine Minute lang in Wasser eingetaucht hatte, welches $\frac{1}{17}$ Kochsalz enthielt, dann wieder gut abgetrocknet: so zeigte sie sich positiv elektrisch gegen die andere Silberplatte. Auf gleiche Weise machte man eine kleine Platte reinen Goldes, eine Venetianische Zechine, gegen eine andere, ganz ähnliche, bedeutend positiv elektrisch.

Eine Zechine, welche einen nur wenig höheren elektromotorischen Werth besaß als eine andere Platte aus einer Legirung von Gold mit $\frac{1}{3}$ Kupfer, wurde gleicherweise, nachdem sie mit Zink in Verbindung gesetzt worden war, gegen diese Legirung bedeutend positiv; und als diese Legirung ihrerseits einige Augenblicke lang mit Zink gepaart worden: so wurde sie wiederum schwächerer Elektromotor, als das reine Gold, und schwächerer sogar, als sie es zuvor gewesen. Es kann demnach die elektromotorische Kraft eines Metalls durch den Einfluß eines elektrischen Stromes viel größere Veränderungen erleiden, als durch einen gewissen Grad von Verunreinigung. Dieser Umstand, sagt *Marianini*, könne der Grund von Irrthümern seyn in einigen Versuchen *Becquerel's*; man könne dadurch verleitet werden, reines Gold, welches in einer Kette mit einem anderen

Metalle den negativen Pol gebildet hatte, als eine Lösung zu betrachten.

Gold, welches durch Einwirkung von Zink auf einen dem der Platina nachstehenden Grad elektromotorischer Thätigkeit herabgebracht worden, nimmt innerhalb 30 Secunden seine frühere Superiorität wieder an, in einer Kette, die man mit dem letztern Metalle daraus gebildet. Es erhält dieselbe sogar wieder, durch bloßes Eintauchen in den flüssigen Leiter, insbesondere, wenn dieser eine schwache Säure ist. In dem letzteren Falle sieht man anfangs nicht ein, wie sich ein elektrischer Strom bilden könne; er entsteht aber vielleicht zwischen den verschiedenartigen Theilen der nämlichen Platte.

In der That beschränken sich die Modificationen, welche so eben beschrieben wurden, nur auf den Theil der Platten, welcher mit dem flüssigen Leiter im Contact war. Wenn man eine Goldplatte nimmt und diese nur zum dritten Theile ihrer ganzen Höhe, welcher mit Zink zu einer Kette verbunden wird, nächst, mit dem entgegengesetzten Drittel aber eben so verfährt, indem man es der Einwirkung von Graphit unterwirft: so wird in Hinsicht auf elektromotorische Thätigkeit das erstere Segment unter, das andere über der Platina stehend gefunden werden. Silber bringt dieselben Erscheinungen hervor. Werden diese Platten nachher in eine Säure oder in kochendes Wasser eingetaucht, so erzeugen sich elektrische Strömungen von dem einen Segment zum andern.

Je weniger guter Leiter die Flüssigkeit ist, um so mehr Zeit ist erforderlich zum Hervorbringen einer gegebenen Veränderung der elektromotorischen

Kraft in einer Metallplatte durch die Wirkung einer galvanischen Kette, von welcher sie einen Theil ausmacht. Niemals erlangt man die ganze Umänderung, welche diese Platte erleiden kann, wenn die Flüssigkeit, wie reines, destillirtes Wasser, sehr schlecht leitet. Leitet sie gut, so hat man innerhalb 30 Sekunden schon zwei Drittheile der ganzen möglichen Wirkung; das Uebrige entwickelt sich nur sehr langsam.

Diese Veränderungen der elektromotorischen Kraft des Goldes und Platins verschwinden, wenn man diese Metalle der Luft aussetzt; sie verharran aber ganze Monate lang in gleicher Kraft, wenn Circulation der Luft um jene Metalle vermieden, und diese z. B. in Papier eingehüllt werden. Ohne Zweifel vertritt die Feuchtigkeit, welche sich im erstern Falle darauf absetzt, die Stelle des flüssigen Leiters zwischen den differenten Theilen des Metalles.

Bei den andern Metallen hält es, ihrer leichteren Oxydirbarkeit wegen, schwer, diese Eigenthümlichkeiten darzuthun. *Marianini* läßt die dem Versuche unterworfenen Platte fortwährend in der Flüssigkeit, und setzt sie nach und nach mit mehreren andern in Verbindung.

Kupfer steht in Hinsicht auf elektromotorische Thätigkeit nur wenig höher als Messing, steigt aber um Vieles durch die Wirkung des Graphits; durch den Einfluß des Zinkes hingegen sinkt es herab und wird positiv gegen das Messing. Ganz von selbst aber nimmt es innerhalb 2—3 Minuten seine natürliche Kraft wieder an. Dieselben Veränderungen treten beim Messing ein durch die Wirkung des Zinkes und Graphits. Im letztern Falle zerstreuet

sich die sehr bemerkliche Kraftzunahme innerhalb weniger Minuten von selbst. Die Kraft des Bleies läßt sich nicht erhöhen durch Graphit, nur wieder herstellen, wenn sie durch die Thätigkeit des Zinks verringert worden; und auch dieses geschieht nicht immer.

Eisen, Zinn und Quecksilber sind nicht vermögend, einen Ueberschufs von elektromotorischer Kraft anzunehmen; wohl aber vermindert die Thätigkeit des Zinks diejenige, welche sie von Natur besitzen. Das Eisen erhält dann einen niedrigeren Werth, als das Blei und das Zinn. Es nimmt von selbst seinen natürlichen Zustand wieder an. Soll das Quecksilber von seiner Kraft verlieren, so muß es mehreremale mit solchen Metallen in Verbindung gesetzt werden, welche positiv elektrisch gegen dasselbe sind. Ist diese Veränderung einmal durch Einwirkung von Graphit wieder aufgehoben worden, so läßt sie sich nachher viel leichter von Neuem hervorbringen. Das Zink ist der letzte in der Reihe der Elektromotoren; die demselben eigenthümliche Kraft läßt sich weder erhöhen noch verringern durch die Wirkung eines elektrischen Stromes.

Die elektromotorische Kraft dieser letztgenannten fünf Metalle, welche keinen Zuwachs zu erhalten scheinen, verringert sich durch den Aufenthalt im flüssigen Leiter; und diese Eigenschaft kann unsern Augen die entgegengesetzte Wirkung entziehen.

Dritter Absehnitt.

Einfluss der flüssigen Leiter auf die Veränderung der elektromotorischen Kraft.

Man nehme zwei homogene Zinkplatten, welche ohne Wirkung auf einander sind, man lasse einen

Strom entstehen zwischen einer derselben und einer Graphitscheibe; so wird diese, weit davon entfernt einen höheren Grad angenommen zu haben als die andere, vielmehr geschwächt erscheinen. Läßt man aber, um ähnliche Verhältnisse hervorzubringen, beide Zinkplatten in dem flüssigen Leiter, indem man nur die eine mit dem Graphit in Verbindung setzt; so findet man, nach Aufhebung derselben, beide Platten noch einander gleich. Es ist demnach die Thätigkeit des Graphits der zuvorbemerkten Erscheinung fremd; nur in der verzögerten (*prolongée*) Thätigkeit der Flüssigkeit auf die erste Zinkplatte kann man die Ursache derselben suchen.

Man tauche zwei vollkommen metallisch glänzende Zinkplatten nach einander, in einer Zwischenzeit von einer Minute, in die Flüssigkeit ein: so wird die, welche zuletzt eingetaucht wurde, negativ werden gegen die andere. Läßt man nun diese im flüssigen Leiter, während man die erste herausnimmt, abtrocknet und wieder eintaucht, indem man die Verbindung wieder herstellt; so wird man finden, daß die Wirkung sich umgekehrt habe. Bei abwechselndem Herausnehmen und Abtrocknen beider Platten wird die zuletzt abgetrocknete immer die kräftigste [die negative] werden.

Der flüssige Leiter kann aus Meerwasser, aus einem gesäuerten oder aus einem solchen bestehen, welches $\frac{1}{100}$ Kochsalz u. s. w. enthält. Je größer die Leitungsfähigkeit desselben ist, desto kürzere Zeit braucht die erste Platte vorher eingesenkt worden zu seyn, um das *Maximum* der Wirkung zu erhalten; zwei oder drei Minuten genügen beim Meerwasser.

Die zuletzt abgetrocknete Platte verhält sich hierbei, als ob sie die am meisten oxydirte sey. Wenn man indessen gleichzeitig zwei Zinkplatten eintaucht, von welchen die eine etwas oxydirt und schwärzlich angelauten, die andere vollkommen metallisch glänzend ist: so zeigt die erstere sich negativ gegen die andere; läßt man diese aber in der Flüssigkeit und trocknet die erste ab: so wird diese beim Wiedereintauchen die am meisten elektromotorische [die negative] seyn; trocknet man sie hierauf beide ab und taucht sie gleichzeitig wieder ein: so wird das am meisten oxydirte Metall seine Superiorität wiederum angenommen haben.

Da die am meisten oxydirte Scheibe ihren höheren Kraftgrad verliert, wenn sie vor der andern genäßt wird: so wird man auf die Vermuthung geführt, das Oxyd feuchte sich dergestalt an, daß sich binnen einigen Augenblicken eine Schicht bilde von ungleich geringerer Leitungsfähigkeit, als die des Metalles: so daß, wenn eine Platte trocken ist, sie eine um so größere elektromotorische Kraft besitzen wird, jemehr sie oxydirt ist; aber auch nur sehr wenig oxydirt, wird ihre elektromotorische Kraft um so größer seyn, je trockener sie ist. Es ist diese Kraft proportional der Oxydmenge, welche im festen (trockenen) Zustande dem Metalle anhängt. Darum findet man, beim abwechselndem Herausnehmen der einen oder der andern Zinkplatte aus der Flüssigkeit und nachherigem wiederholten Eintauchen, selbst ohne sie vorher abgetrocknet zu haben, die zuletzt Gefeuchtete über der andern stehend. Bei den Versuchen *Marianini's* diente Meerwasser als flüssiger Leiter.

Längst weißt man, daß von zwei Stücken des nämlichen Metalles, eingetaucht in eine Säure, welche fähig ist, sie anzugreifen, das zuerst eingetauchte positive Elektricität annimmt oder einen niedrigeren Werth erhält im Verhältniß zu dem andern, wenn man zwischen beiden eine leitende Verbindung vermittelt. Zink bietet diese Erscheinungen besser dar, als jedes andere Metall; Blei, Eisen, Zinn bringen sie in viel schwächerem Grade hervor. Quecksilber verliert, einige Stunden unter Meerwasser mit $\frac{1}{100}$ Kochsalz vermischt, liegend, beträchtlich von seiner elektromotorischen Kraft. Beim Messing, Kupfer, Silber, Gold, Platin und Graphit nimmt man keine ähnliche Wirkung wahr.

Vierter Abschnitt.

Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Kraft.

Wenn man bei einem Kupfer - Zink - Paare das Kupfer allein bis zu einer, der Hand noch erträglichen, Temperatur erwärmt; so nimmt die Intensität des elektrischen Stromes sehr zu. Dieser Zuwachs verschwindet mit der Abkühlung; bei Erhitzung des Zinkes tritt er aber wiederum hervor. Diese Art der Thätigkeit ist daher sehr verschieden von den Wirkungen der Oxydation; denn je nachdem man das Kupfer oder das Zink oxydirt, verstärkt oder schwächt man den Strom: durch die Wärme wird die Intensität desselben in allen Fällen gesteigert. Wenn man beide Platten von niedriger Temperatur eintaucht in eine heisse Flüssigkeit, so wird der Strom energischer in eben dem Maße, als sie sich auf Kosten der Flüssigkeit erhitzen.

In hohen Temperaturen wächst die Wirkung

	Abweichungel.		Abweichungen.
7) Gold-Kupfer	» 0° 30'	n) Eisen-Blei	» » 2° 0'
„ Kupfer-Blei	» 5 30	„ Blei-Zink	» » 9 0
„ Gold-Blei	» 1 45	„ Eisen-Zink	» 6 30
m) Gold-Kupfer	» 0 30		
„ Kupfer-Zink	» 8 0		
„ Gold-Zink	» 6 0		

Man sieht, daß im Allgemeinen die kleinsten Abweichungen von denjenigen Plattenpaaren hervorgebracht worden, in welchen Platina und Gold eine Rolle spielen. Wirklich ist auch die Platina der allerschlechtesten der metallischen Leiter; aber Gold leitet besser als Silber, und demnach bewirkt das Gold-Kupfer-Paar eine geringere Abweichung, als das von Silber und Kupfer, wiewohl die Spannung im letzteren Falle größer seyn mag als im andern.

Demnach reicht die verschiedene Leitungsfähigkeit der Platten nicht aus, um Rechenschaft zu geben von dieser Erscheinung nach allen ihren Verhältnissen. Da nun die Wechsellagen feuchter und metallischer Substanzen die Schnelligkeit des Stromes hemmen, so dürfte vielleicht diese Eigenschaft variiren nach der Natur der Metalle. Gold und Platina dürften dann diejenigen Metalle seyn, welche jene Eigenschaft im höchsten Grade besitzen. Mithin zeigen die Abweichungen der Magnethadel keinesweges die Verhältnisse an, welche zwischen der elektromotorischen Kraft der verschiedenen Körper Statt findet.

Bemerkungen über einige Substanzen.

Graphit (carbone de fer). — In Hinsicht auf elektromotorische Kraft steht es nur einigen Manganoxyden nach. Diese wird erhöht durch Eintauchen in ein gesäuertes Wasser, wenn man die Platte nach dem Herausnehmen nicht wieder abtrocknet. Frei-

willig entweicht dieser Zuwachs von Kraft nicht, aber sehr leicht geht er verloren durch die Einwirkung eines Metalles von niedrigerem Werthe, z. B. Zink. Wird aber durch diese Wirkung die dem Graphit eigenthümliche elektromotorische Kraft vermindert: so nimmt er dieselbe nach einigen Minuten von selbst wieder an.

Die Passauer Schmelztiegel enthalten viel Graphit und haben die nämlichen Eigenschaften, nur darf der Thon nicht zu sehr verglast seyn. Ein Tiegel, dessen innere Oberfläche ungefähr 100 Quadratzoll hielt und ein ähnlich geformtes, hohles Gefäß von dünnem Blei, verschafften dem Verfasser einen nützlichen Apparat. Man läßt zwischen der äußern Bleifläche und der innern des Tiegels einen kleinen Zwischenraum, welchen man anfüllt mit einer Flüssigkeit, die stark angesäuert werden kann. So kann dieser Tiegel von außen erhitzt werden durch glühende Kohlen, und in das Bleigefäß kann man heißen Sand oder eine Kälte erregende Mischung einbringen.

Quecksilber. — Dieses Metall muß zwischen dem Bleiglanz (*sulfure de plomb*) und dem Silber eingereihet werden; ist es unrein, so steht es selbst dem Messing nach. Aufkochung führt es zurück zu seinem früheren Rang. Im Allgemeinen wird dieser nur wenig verändert durch die Wirkung der anderen Metalle.

Eisen. — Man konnte keine Gewißheit darüber erlangen, ob das Magnetisiren desselben eine Veränderung seiner elektromotorischen Kraft bewirke; Oxydation ändert dieselbe, jedoch nur wenig. Immer bleibt es zwischen Zinn und Messing stehen.

Zinn scheint über dem Blei zu stehen; der geringste Grad von Oxydation stellt beide in umgekehrte

Ordnung. Blei giebt mit Zink gröfsere Abweichungen als Zinn, Eisen, Messing und metallisch glänzendes Kupfer. Es läfst sich kein anderes Paar aus zwei einander so nahe stehenden Substanzen bilden, welches einen so energischen Strom hervorbringt. Es ist diels die umgekehrte Erscheinung, welche Gold und Platina in Verbindung mit Zink darbieten.

Kohle. — Kohlen, welche so lange im Feuer behandelt worden, bis sie keine Flamme mehr ausgaben und dann allmählig unter der Asche erkalteten, sind zu gleicher Zeit eben so kräftige Elektromotoren und eben so gute Leiter, wie die Metalle; selbst der schwächste elektrische Strom wird von denselben nicht gehemmt. Ihre elektromotorische Kraft ist sehr veränderlich. Anfangs von wenig höherem Werthe als das Silber, erheben sie sich nach einiger Zeit über das Gold. Sollte diels Wirkung einer Oxydation seyn? *Brugnatelli* hat bewiesen, dafs sie sich mit Oxygen verbinden können. Werden sie erhitzt, so verlieren sie wieder, was sie vorher an Zuwachs gewonnen.

Mehrere auf die vorgenannte Weise zugerichtete Kohlen wurden theils ganz einfach der Luft ausgesetzt, theils nach dem Erkalten in destillirtes Wasser in Salzlösungen oder in Säuren eingetaucht; alle hatten nach einem Monate einen höheren Werth erlangt als Gold. Diejenigen, welche mit der Säure angefeuchtet worden, standen kaum höher als die übrigen. Eine Kohle, welche sehr viele Male in schwache Säuren und salinische Lösungen getaucht worden war, erlangte eine gröfsere elektromotorische Kraft als die aller der übrigen geprüften Substanzen. Eben so

verhielt es sich mit einer Kohle, welche mit gar keiner Salzlösung befeuchtet worden war, nachdem sie zwei Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen.

Werden diese Kohlen mit Zink verbunden, so sinken sie wieder unter den Graphit hinab; nach einigen Stunden aber erlangen sie von selbst ihren früheren Werth wieder.

Die so eben im Feuer präparirten Kohlen stehen tiefer als das Silber, so lange sie noch nicht ganz erkühlt sind. Löscht man die glühenden durch Eintauchen in Wasser, so findet man sie nach einigen Augenblicken von noch geringerem Werthe als das Kupfer; mehrere Stunden werden erfordert, damit sie dem Silber gleich werden. Wenn man sie verlöscht in dem Augenblicke, wo ihr Feuerglanz am lebhaftesten ist und sie dann prüft, so findet man sie von geringerem Werthe als selbst das Kupfer; und da nach Maafgabe ihres Erkaltens ihre elektromotorische Kraft rasch zunimmt: so läßt sich vermuthen, daß sie während des Glühens nicht über dem Zink stehn, wenn sie nicht sogar demselben nachgestellt werden müssen.

Die kaum über dem Kupfer stehenden Krystalle von *Zinnstein* liefern elektrische Ströme mit allen Metallen, welche positiv gegen dieselben werden, als Zink, Blei, Zinn u. s. w., aber keine Spur einer elektrischen Thätigkeit, wenn man sie mit Körpern verbindet von höherer elektromotorischer Kraft, [welche also negativ damit werden] wie Silber, Gold, Graphit und Graubraunsteinerz.

Die Abweichungen der Magnetnadel können, wenn man sich darauf beschränkt ihre Richtung zu

beobachten, ohne Rücksicht zu nehmen auf ihre Zahlen-Verhältnisse, wenigstens dazu dienen, die Körper zu ordnen nach ihren elektromotorischen Kräften. Man muß aber hierbei eine und die nämliche Substanz vergleichen mit allen übrigen, um den Rang zu bestimmen, welcher ihr zukommt. Zeigen zwei Substanzen nur geringe Kraftverschiedenheit: so ist es nützlich, den Platten eine grössere Fläche zu geben.

Leiter der ersten Klasse nach dem Verhältniß ihrer elektromotorischen Kraft geordnet, und zwar so, daß diejenigen den Anfang machen, welche den höchsten Grad besitzen.

(Diese Ordnung ist die nämliche, welche die Messung der Spannungen geben würde.)

- Kohle, sehr oxydirte, lange der Luft angesetzt;
- Graubraunsteinerz, strahliges;
- Grau-Manganerz (*manganèse oxydè metalloïde*);
- Schwefelkies, unkrystallisirter;
- Magnetkies, Magnesia haltiger;
- Arsenikkies, krystallisirter;
- Graphit;
- Tellur, gediegenes, Gold haltiges;
- Gold;
- Platina;
- Kupferkies;
- Tellur, blätteriges;
- Kobaltglanz (*cobalt gris*);
- Fahlerz (*mine de cuivre gris*);
- Arseniknickel;
- Kohle, langsam bis zur Temperatur der Luft erkaltete und frisch bereitete;
- Schwefeleisen, oxydulirtes; Bruchstück von dem untern Ende eines Blitzableiters, welches 40 Jahr lang in einer Cloake versenkt gewesen;
- Bleiglanz;
- Rothgültigerz, glänzendes (lichtes);
- Antimensilber (*argent arsénical*) und wenig oxydirter Arsenik;

Quecksilber;
 Silber;
 Antimon, angelaufenes;
 Arsenik;
 Molybdänlanz;
 Zinnstein, krystallisirter;
 Kupfer, angelaufenes;
 Antimon, glänzendes;
 Kohle, kurz nach dem Ablöschen durch schnelles Eintauchen in Wasser;
 Nickel;
 Wismuth, angelaufenes;
 Messing, sehr oxydirtes;
 Kupfer, glänzendes;
 Messing;
 Magneteisen, krystallisirtes;
 Eisen;
 Blei, angelaufenes;
 Mangan;
 Zinn;
 Blei, glänzendes;
 Kohle, in dem Augenblicke geprüft, wo die lebhaft brennende in Wasser eingetaucht worden;
 Zink.

Bei folgenden Körpern liefs sich durchaus kein Zeichen elektromotorischer Thätigkeit entdecken;

Grau-Manganerz, erdiges;	Allanit;
Grau-Braunerz, nicht strahlendes;	Uran-Fecherz;
Schwefel-Mangan;	Schwefel-Quecksilber;
Rothgültigerz, dunkles;	Spathstein;
Anatas, rother;	Eisen, phosphorsaures;
Scheelerz, dickes;	Chromerz, natürliches;
Grünes Bleierz oder molybdänsaures Blei;	Magneteisen, das in Wasser rietäten;
Antimon-Bleiglantz;	Blende.

(Beschreibung im nächsten Heft.)

Kohlenstoff und dessen Verbindungen.

1. Nachträge zu dem Aufsatze „über die Formen des Kohlenstoffs“ (Jahrb. 1826. II. S. 321.)

vom

Professor Marx in Braunschweig.

Die Verhandlungen über die Reduction der Kohle zu reinem demantähnlichen Grundstoffe scheinen noch keinesweges geschlossen zu seyn; wie man nach den letzten Mittheilungen in diesem Jahrb. 1825 I. S. 258. vermuthen sollte. In *Silliman's American Journal* X. 1. Oct. 1825. p. 102. sqq. sind die Fortsetzungen dieses für die Wissenschaft nicht unwichtigen Streites enthalten. *Lardner Vanuacem* hatte mit einem zusammengesetzten Löthrohre (*compound blow-pipe*) Anthracit und Plumbago zu Kügelchen geschmolzen, und durch eine feine chemische Untersuchung dieselben bloß aus Eisen, Kieselerde und Mangan zusammengesetzt gefunden. Dagegen wendet nun *Hare* ein, daß jenes Löthrohr und sein Deflagrator in der Hauptsache ganz verschiedene Wirkung hervorbrächten, und daß die Gegenwart von etwas Eisen in den Erhöhungen (*projections*) welche aus Kohlen hervordrängen, die galvanischer Glühung ausgesetzt sind, dem Wesen nach die Wichtigkeit der Thatsache nicht verringern könnte, daß eine feuerbeständige und unschmelzbare Materie so geheimnißvoll (*mysteriously*) an dem einen Pol auf Unkosten des andern angehäuft werde. Nun folgen neue Versuche von dem ersten

Entdecker, *Silliman* selbst (bis p. 126.). Geschäfte und Mangel an Gesundheit hätten ihn abgehalten eine ganz erschöpfende Arbeit zu liefern. Bei den Wiederholungen der früheren Versuche habe er die beste Kohle (*masslecharcoal*) angewendet, sie in dünne Cylinder geschnitten, in Wasser und Säuren gekocht und von neuem gegläht, auch habe er sich eines Deflagrators von doppelter Metall-Oberfläche bedient. Wurden nun die beiden Pole desselben vermittelst der Kohlenspitzen einander genähert, so schmolzen die Spitzen, die Kohle krachte und ein hervorschießender Kegel (*projecting cone*) oder Cylinder bildete sich plötzlich (*rapidly*) an dem negativen (Kupfer-) Pol, während eine entsprechende Höhlung an der positiven Kohle entstand. Wurden die Kohlenspitzen in einer engen Glasröhre zusammengebracht, so bildeten sich mit großer Schnelligkeit über einen halben Zoll lange Kegel und entsprechende Vertiefungen, näherte man die Spitzen bis zur Berührung, so hafteten sie fest aneinander, ein Beweis ihres erweichten Zustandes. Die entstandenen Erhöhungen, mit chloresurem Kali verbrannt, geben viel Kohlensäure; die weitere Untersuchung verunglückte durch einen Zufall; die Wiederholung ward versprochen; *Silliman* glaubt wenigstens hiemit bewiesen zu haben, daß die durch den galvanischen Strom übergeführte Materie größtentheils Kohle sey.

In Beziehung auf meine (a. a. O. S. 324. Anm.) mitgetheilte Beobachtung eines, während des Verbrennens geschwärzten, Diamants muß ich bemerken, daß *H. Davy* bei drei Verbrennungsversuchen in den Zwischenräumen (*when the process was stopped in consequence of the impurity of the gas,*) keine Spur von

Schwärzung wahrnahm (*no any distinct appearance of carbonization. Philos. Transact. 1814. p. 565.*). Es ist jedoch die Art des Verbrennens in beiden Fällen eine verschiedene gewesen.

Bei der Untersuchung über Diamant-Erzeugung und dessen Analogie mit vegetabilischen Stoffen (wofür auch seine optischen Eigenschaften sprechen, vergl. meine Gesch. der Krystallk. S. 269.) darf folgende Stelle aus *Hamilton's Reise nach den Diamant-Minen von Panna* (in dem Edinb. *Edinb. Philos. J. 1819. 1. p. 53*) nicht übersehen werden: „die Arbeitsleute versicherten mich, daß die Entstehung der Diamanten beständig fortschreite, (*that the generation of diamonds is always going forward*) und daß sie vielmehr Hoffnung auf einen günstigen Erfolg hätten, wenn sie Erde grüben, welche 14 oder 15 Jahre ununtersucht gelegen, als solche welche nie vorher berührt worden sey. In Wahrheit sah ich sie auch Erde aufwühlen, welche nach allen fälscheren Kennzeichen zu urtheilen, schon einmal mußte untersucht worden seyn.“

Silliman erzählt in seinem *Americ. Journ. 1826 Febr. X. 2. p. 365*, daß er ölbildendes Gas im Uebermaß mit Chlorin zusammengebracht; das Oel habe sich langsam gebildet und gesenkt, aber nach einigen Minuten sey mit Flamme eine Explosion entstanden, das Glas fortgeschleudert worden, und auf dem Wasser wie am Glase habe sich reducirte Kohle gefunden. Er glaubt, daß wegen des großen Unterschiedes im spec. Gewicht die Action vornehmlich an den zwei Berührungsflächen Statt gefunden, und da die Chlorine also nur auf eine verhältnißmäßige

dünne Lage brennbaren Gases wirkte, sey die Erhitzung bis zur lebhaften Verbrennung gestiegen (*the two became so heated as to pass into vivid combustion*). *)

Ebenderselbe berichtet (a. a. O. p. 367), dafs er einen Pyrophor nach *Hare's* Vorschrift (Lampenschwarz 3, gebrannter Alaun 4, Perlasche 8 Theile, wohlgemengt und eine Stunde lang in einer eisernen Röhre stark geglüht,) bereitet und gegen 10 Tage lang wohl verkorkt stehen gelassen habe. Als dieser nun mit einem Ladestocke herausgenommen werden sollte, entzündete er sich während dem Reiben; das Ganze fuhr mit Gewalt heraus, und verletzte den Haltenden. *Silliman* leitet die Wirkung vom reducirten Kalium ab und führt noch folgenden erläuternden Versuch an. Wenn eine glühende Kohle zufällig hinein fällt in einen silbernen Tiegel, worin sich erhitztes caustisches Kali befindet, so entsteht eine rasche Folge von Explosionen und das befreite Kalium, so wie das Kalium-haltende Wasserstoffgas (*potassuretted hydrogen*) brennt mit einer glänzenden Flamme und der Rauch des wiederhergestellten caustischen Alcalis ist sehr sichtbar.

*) Beiläufig werde bei dieser Gelegenheit erwähnt, dafs derselbe amerikanische Naturforscher in der von ihm herausgegebenen Zeitschrift T. VIII. S. 341. einen Fall erzählt, wo ein Gemisch von Chlorin und Hydrogen explodirte in dem zerstreuten Lichte eines chemischen Laboratoriums, und ohne, wie man glaubt, von einem Sonnenstrahle getroffen worden zu seyn. Dies mahnt allerdings zur Vorsicht bei diesem Versuche — ob aber in diesem Falle nicht vielleicht, ohne dafs es bemerkt wurde, dennoch Sonnenstrahlen, etwa durch Spiegelung, auf jene Gasmischung einwirkten? *Schw. + Sdl.*

2. Ueber die wechselseitige Wirkung von Schwefelsäure und Alkohol, und die Zusammensetzung und Eigenschaften der dadurch entstehenden Producte,

von

Henry Hennel *).

(Aus den *Philosoph. Transact.* 1826. Part. III., übersetzt von M. Fechner, acad. Dozenten zu Leipzig.)

Nachstehende Versuche wurden anfänglich in der Absicht unternommen, die Beschaffenheit des

*) Die Leser wurden schon von *Faraday* in seiner Abhandlung über die Schwefelnaphthalinsäure (Jahrb. 1826. II. 472.) aufmerksam gemacht auf diese wichtigen Untersuchungen *Hennel's*, von welchen vorläufige Notizen in d. *Ann. of Philos.* April 1826. S. 291. und *Quarterly Journ. of Sc.* No. XXXVII. S. 196, und No. XLI. S. 184. und hieraus in *Kastner's Archiv* 1826. Heft 7. S. 289. u. *Poggendorf's Ann.* 1826. St. 4. S. 508. u. St. 5. S. 110. gegeben wurden.

Ich hatte die Absicht, eine vergleichende Untersuchung der Schwefelwein-, Xanthogen- und Schwefelensäure zu unternehmen (vgl. Jahrb. 1826. II. 475.) Schon darum schien es zweckmäfsig, die Mittheilung jener Notiz noch etwas zu verschieben, und zugleich begnügte ich mich eben desswegen damit, *Henry's* und *Garot's* Untersuchungen über die Schwefelensäure nur vorläufig ganz kurz anzuzeigen, um so mehr, da ausser den ausführlichen Untersuchungen *Hennel's* auch *Zeise's* über, wie es schien, verwandte Gegenstände zu erwarten standen (Jahrb. 1826 I. 324. 327.) Aderweitige dringende Geschäfte haben meine Absicht vereitelt — nur zu wenigen vorläufigen Untersuchungen über die Schwefelensäure konnte ich vor der Hand gelangen. In Bezug auf diese hat nun unlängst Herr Apotheker *Hornemann* vorläufig angezeigt (Berl. Jahrb. 1826. Anth. II. S. 287.), dass es ihm nicht gelungen sey, dieselbe nach der Angabe der französischen Chemiker durch Digestion krystallinisch zu erhalten, wohl aber Schwefelblausäure durch Destillation des Senfes. Glücklicher war ich in der Darstellung derselben. Viele Angaben der französischen Chemiker bestätigten sich auch mir, noch aber sind meine Untersuchungen nicht so weit fortgeschritten, dass ich ein entschiedenes Urtheil fäl-

eigenthümlichen Products der Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure zu erforschen, welches unter dem Namen Weinsöl bekannt und von den Chemikern allgemein (?) als eine Modification des Schwefeläthers betrachtet worden ist. Meine Untersuchungen haben mich jedoch vom Ungrund dieser Ansicht überzeugt, indem sie mich lehrten, daß es vielmehr eine Verbindung von Schwefelsäure mit Kohlenstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen letzter beiden Bestandtheile sey, in welche sie sich zu einander im ölbildenden Gase befinden, und daß diese letztere

len könnte über die wahre Natur dieser Säure. Gleich anfänglich schien es mir, den Resultaten der Analyse nach, nicht unwahrscheinlich, daß sie nichts anderes sey, als eine Verbindung von Schwefelblausäure, Ammoniak und organischen Stoffen. Jedoch hoben *Henry* und *Garot* ausdrücklich hervor, daß sich kein Ammoniak entwickle bei der Hinzufügung von Kalk-, Strontian- und Barytwasser (*Journ. de Chimie médicale* 1825. 445.) Dieser Angabe muß ich jedoch jetzt geradezu widersprechen. Nicht bloß die Krystalle, sondern selbst die geistigen und wässerigen Auszüge des Senfsaamens entwickeln bei Vermischung mit Kalk und Alkalien auf das deutlichste Ammoniak — ein Umstand, welcher allerdings meiner früheren Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit giebt. Die abweichende Reaction der Schwefelsensäure von der Schwefelblausäure erklärt sich vielleicht aus den organischen Stoffen, die der ersteren stets in größerer oder geringerer Menge anhängen, worauf schon die hellere oder dunklere Färbung der Krystalle deutet. Uebrigens fand ich *Carls* Bemerkung, daß sich der Senfsaftgule zu einem feinen Reagens auf Alkalien eigne, bestätigt; denn der gelbe, im Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen lösliche, Farbstoff des Senfs, welchen für sich darzustellen mir nicht gelang, färbt sich augenblicklich davon bedeutend dunkler. Auch als Reagens auf Eisenoxyd eignet sich dieser Aufguß gleich der Schwefelblausäure, mit welcher er übereinstimmt in seiner Reaction. Diesß genüge vorläufig.

Schw.-Sdl.

ein besonderes Sättigungsvermögen in Bezug zur Sfe-
re äußern. Auch hat sich mir ergeben, daß die Be-
standtheile des ülbildenden Gases mit einem gewissen
Verhältniß Schwefelsäure eine Verbindung liefern,
welche der Veräinigung mit Salzbasen zu einer be-
sondern Reihe von Producten fähig ist.

Vom Weinöl und der Weinschwefelsäure.

Anfänglich in der Meinung, daß das Weinöl
sich vom Aether bloß durch das Verhältniß seiner
Bestandtheile unterscheidet, suchte ich dieses Ver-
hältniß dadurch auszumitteln, daß ich die Dämpfe
vom Weinöl über glühendes Kupferoxyd in eine Gläs-
röhre streichen ließ, wozu mir die von *Prout* und
Cooper *) angegebene Vorrichtung diente. Hierbei er-
hielt ich stets außer anderen Producten eine beträcht-
liche Menge schwefeliger Säure, und als ich die Con-
tenta der Röhre mit Wasser auf einem Filtrum wusch,
ließ es mit bläulicher Farbe durch, und hielt schwe-
felsaures Kupfer in Auflösung; Umstände, welche
mich um eine Erklärung verlegen machten, da ich
alle Vorsicht gebraucht hatte, das Weinöl von aller
frei anhängenden schwefeligen Säure und Schwefel-
säure zu befreien.

Ich setzte jetzt ein paar Tropfen des nämlichen
Weinöls zu einer Auflösung von salzsaurem Baryt,
und erwärmte die Mischung mäßig, wo sich nicht
die geringste Trübung zeigte, wiewohl Lackmuspapier
das Vorhandenseyn einer freien Säure anzeigte.
Als aber durch Abdampfen die Mischung concentrirt
ward, fiel ein Niederschlag nieder, und in dem zur

*) In *Trans. Soc. Arts* XL. p. 56. (u. in dies. Zeitschr.
B. XXIX. S. 487.)

Trockniß gebrachten Rückstände fand sich eine beträchtliche Menge Schwefelsäure. Es erhellte hiermit, daß die Schwefelsäure sich im Weinöl in einem Zustande von Verbindung befand, welcher ihre gewöhnliche Wirkung auf Reagentien hinderte, oder daß sich ihre Bestandtheile auf eine eigenthümliche Weise darin angeordnet fanden.

Um die Quantität der so erkannten Schwefelsäure zu erforschen, dampfte ich 200 Gran sehr sorgfältig bereiteten, von aller Spur freien Säure ledigen, Weinöls mit einer kaustischen Kalilauge zur Trockniß ab. Der Rückstand wurde roth geglüht, in Wasser aufgelöst, und der Kaliüberschuß schwach mit verdünnter Salpetersäure übersättigt. Darauf ward salzsaurer Baryt zugesetzt, so lange er noch einen Niederschlag bildete und auf solche Weise 218,3 Gran schwefelsaurer Baryt erhalten. Eine Wiederholung dieses Versuchs gab die nämlichen Resultate, so daß wir auf die Gegenwart von 74 Gran Schwefelsäure in 200 Gran Weinöl schliessen können.

Bei Wiederholung der Analyse vom Weinöl mittelst geglühten Kupferoxyds fand ich erforderlich, es vollkommen mit dem größern Theil des angewandten Oxyds zu mischen, widrigenfalls bildete sich wie in dem ersten Versuche, schweflige Säure vermöge vollkommener Reduction eines Antheils Oxyd und Wirkung des so hergestellten Metalls auf die Schwefelsäure. Nach Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregel wurden verschiedene Versuche unternommen, welche folgende, sich sehr gleich bleibende, Resultate gaben: 2,08 Gran Weinöl, mittelst lebendigen Kalks von aller anhängenden Feuchtigkeit

sorgfältig befreit, mit 200 Gran Kupferoxyd wohl gemischt und unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln in dem oben erwähnten Apparate der Rothglühhitze unterworfen lieferten als Prodnote: 8,8 Kubikzoll kohlen-saures Gas *) und 1,54 Gran Wasser, welche repräsentiren 1,118 Gran Kohlenstoff und 0,171 Gran Wasserstoff. Hiernach enthalten 100 Gran Weinöl

Wasserstoff	„	„	8,80
Kohlenstoff	„	„	53,70

und die fehlenden 38 Gran müssen auf Rechnung des Gehalts an Schwefelsäure geschrieben werden, was sehr wohl mit dem vorhergehenden Versuch mittelst Kalilauge stimmt, zufolge dessen der Gehalt an Schwefelsäure 37 p. C. betrug. Wir können daher meines Erachtens obiges Verhältnifs für den Wasserstoff und Kohlenstoff, als sehr nahe richtig, durch die Erfahrung begründet, und mithin vom Verhältnifs 1 zu 6 nicht bedeutend abweichend ansehen.

Dagegen müssen wir bemerken, dafs die obigen Versuche, indem sie die Zusammensetzungsverhältnisse der mit der Schwefelsäure vereinigten und sie neutralisirenden Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff darthun, nicht zugleich allgemein dienen können, das Verhältnifs der Schwefelsäure zu dieser Verbindung selbst zu bestimmen, denn in allen Arten von mir untersuchten Weinöls habe ich eine veränderliche (*variable*) Quantität Kohlenstoff-Wasserstoff in Auflösung **) gefunden, von welchem ein Theil sich

*) Druck und Temperatur sind nicht angegeben. F.

**) Der Verfasser will unstreitig damit sagen, jedes Weinöl enthält, ausser dem chemisch und in einem bestimmten Verhältnifs an die Schwefelsäure gebundenen Kohlenstoff-

bei längerem Aufbewahren des Weinöls (oder Aussetzen in die Kälte in krystallinischer Form abscheidet, deren völlige reine Abtrennung mir indess bis jetzt noch durch kein Mittel hat gelingen wollen; daher die Bestimmung der Quantität Kohlenstoff-Wasserstoff, welche in die Bildung der neutralen Verbindung mit der Schwefelsäure wesentlich eingeht, auf anderem Wege gesucht werden muß. Uebrigens werden wir weiterhin sehen, daß der bloß in Auflösung gehaltene Kohlenstoff-Wasserstoff wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung hat, als der wirklich gebundene.

Nachdem ich so weit über die Zusammensetzung des Weinöls im Klaren war, wandte ich mein Augenmerk auf die sorgfältigere Untersuchung der Wirkungen, die bei seiner Erhitzung mit Kalilauge oder salzsauren Barytauflösung Platz gefunden hatten, in welchen Fall, wie schon bemerkt, eine Säure gebildet worden war, welche Baryt nicht zu fällen vermochte.

200 Gran Weinöl wurden in einer Flasche mit 5 bis 6 Unzen Wasser zusammengebracht und die Flasche eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Darauf ward gefällter kohlenaurer Baryt zugesetzt, der sich so fort mit Aufbrausen auflöste. Ungefähr 90 Gran desselben waren erforderlich, die gebildete Säure zu neutralisiren. Die filtrirte Auflösung, zum Verdunsten hingesezt, ward bald sauer und liefs

Wasserstoff (ölbildendem Gas), noch eine unbestimmte, veränderliche Quantität desselben in freiem Zustande anhängend, welche sich jedoch nicht ganz rein absondern läßt und so die genaue Bestimmung jenes chemisch gebundenen Antheils auf obigem Wege hindert. F.

schwefelsauren Baryt fallen. — Andere 200 Gran Weinöl wurden auf die nämliche Art behandelt; die Barytlösung aber, anstatt sie abzdunsten, durch kohensaures Kali gefällt. Die Kalisalzlösung bei einer Temperatur von 150° (F.) bis zur Krystallisation abgedunstet, blieb vollkommen neutral. Die entstandenen Krystalle waren dünne Tafeln, nicht unähnlich denen vom chloresauren Kali, fettig anzufühlen, sehr auflöslich in Wasser und Alkohol, bei Erhitzung mit einer Flamme wie Aether brennend unter Rücklassung von saurem schwefelsaurem Kali. Einige Gran dieser Krystalle schmolzen beim Erhitzen in einer Glasröhre, blähten sich auf und entwickelten einen weissen dichten Dampf, der sich zu einer, stark nach schwefliger Säure riechenden, ölähnlichen Flüssigkeit verdichtete. Was zurückblieb, war wiederum saures schwefelsaures Kali.

Zur genauern Bestimmung der Zusammensetzung dieses krystallinischen Salzes wurden jetzt folgende Versuche unternommen.

20 Gran der Krystalle, bis zum Rothglühen erhitzt, ließen 10,56 Gran schwefelsaures Kali, enthaltend 4,8 Schwefelsäure und 5,76 Kali. — Anderseits wurde eine Auflösung von 20 Gran der Krystalle in kaustischer Kalilauge zur Trockniß abgedampft, roth geglüht, nach dem Erkalten in destillirtem Wasser aufgelöst, der Kaliüberschuß durch Salpetersäure gesättigt und die Auflösung zu einer Auflösung von salzsaurem Baryt gesetzt. Solche Gestalt wurden 28 Gran schwefelsaurer Baryt erhalten, sehr nahe repräsentirend 9,6 Gran Schwefelsäure, wonach das Salz doppelt so viel Schwefelsäure enthielt, als zur

Bildung eines neutralen Salzes mit dem Kali erforderlich war, d. i. 2 Proportionaltheile (Maßentheile oder Differentiale) Schwefelsäure auf 1 Proportionaltheil der Basis.

Um auch die Zusammensetzungsverhältnisse der übrigen Bestandtheile des Salzes zu bestimmen, wurden 5 Gran desselben mit Kupferoxyd erhitzt und als Producte 5,5 Cub. Zoll kohlenaures Gas und 1,4 Gran Wasser erhalten. Mehrere Versuche dieser Art lieferten ein ähnliches Ergebniss.

Nun enthalten dem Vorigen zufolge 20 Gran des Salzes 5,76 Gran Kali und 9,60 Schwefelsäure, mithin 5 Gran:

	1,44 Kali,
	2,40 Schwefelsäure,
5 Kub. Zoll kohlen. Gas enthalten	0,699 Kohlenstoff,
das erhaltene Wasser betrug "	1,40

Summa 5,989 Gran;

wonach 0,989 Gran Ueberschufs über die 5 Gran erhalten wurden. Rechnet man diesen Ueberschufs für Sauerstoff, den das Kupferoxyd zur Bildung eines Theils des erhaltenen Wassers geliefert, was durch den Gewichtsverlust der Röhre und seiner Contents nach der Operation gerechtfertigt wird, so erhält man für den Wasserstoff 0,1174 Gran, und für das hiermit entstandene Wasser 1,05 Gran, welches, von der ganzen Quantität des erhaltenen Wassers abgezogen, 0,35 Gran Krystallwasser läßt. Hiernach bestehen 100 Theile des Salzes aus:

Kali	"	"	"	"	"	28,84
Schwefelsäure	"	"	"	"	"	48,84
Kohlenstoff	"	"	"	"	"	13,98
Wasserstoff	"	"	"	"	"	2,34
Wasser	"	"	"	"	"	7,00

welche Zahlen annäherungsweise repräsentiren: 1 Proportionaltheil Kali, 2 Prop. Schwefelsäure, 4 Prop. Kohlenstoff und 4 Prop. Wasserstoff; so daß es scheint, als ob in diesen Salzen die 4 Prop. Kohlenstoff mit den 4 Prop. Wasserstoff 1 Prop. Schwefelsäure sättigen. *)

*) Dieses Ergebniss *Hennel's* stimmt sehr gut mit dem Resultat *Gay-Lussac's* (*Ann. de chim. et de phys.* XIII 77), aus welchem derselbe glaubt folgern zu können, daß die Weinschwefelsäure mit der Unterschwefelsäure gleiche Sättigungscapacität wenigstens insofern besitze, als die darin vorhandene pflanzliche Materie nur wie Hydrat- oder Krystallwasser dabei in Anschlag komme. *Gay-Lussac's* Versuch zeigt nämlich nur, daß in einer Quantität Weinschwefelsäure 2 Antheile Schwefel enthalten seyn müssen, um dieselbe Quantität Basis zu sättigen, welche eine Quantität Schwefelsäure, die 1 Anth. Schwefel enthält, zu sättigen vermag; was in der That nach *Hennel's* Annahme von der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure eben so wesentlich, als nach der von *Gay-Lussac* erfordert wird. *Gay-Lussac* prüfte nämlich im weinschwefelsauren Baryt, mit dem sein Versuch angestellt ward, nicht unmittelbar das Verhältniß von Basis und hypothetisch vorhandener Unterschwefelsäure, sondern er verwandelte diese Säure erst durch Verpuffen des Salzes mit chloresurem Kali in Schwefelsäure, wo sich dann fand, daß die gebildete Schwefelsäure ziemlich die doppelte Quantität des Baryts zu sättigen vermochte, den das weinschwefelsaure Salz gleich anfangs enthielt.

Uebrigens muß man nach obigem Resultate, daß 4 Antheile ölbildendes Gas 2 Anth. Schwefelsäure halb zu sättigen vermögen, schließen, daß die im Weinöl vorhandene, von allem nicht chemisch gebundenen Kohlenstoff-Wasserstoff befreite, neutrale Verbindung eine Zusammensetzung von 4 Anth. ölbildenden Gas mit 1 Anth. Schwefelsäure sey. Solchergestalt schließt sich diese Verbindung ganz an die Aetherarten, oder (nach *Gmelin*) Naphthen an, welche sich aus ähnlichen Verhältnissen von Säuren (oder Chlor) und ölbildendem Gase zusammengesetzt zeigen, namentlich an die leichte und schwere Salznaphtha (nach den neuesten Bestimmungen von *Thénard* und *Despretz*) und wahrscheinlich auch an die ledwa-

Warum der Wassergehalt sich auf keine stöchiometrische Verhältniszahl zurückbringen läßt, vermag ich bis

erststoffnaphtha. Bemerkenswerth ist, daß auch die Naphthen, welche mit Pflanzensäuren erhalten werden, und Verbindungen von Säure mit Alkohol scheinen, auf 1 Anth. Säure eine Quantität Alkohol enthalten, welche 4 Anth. ölbildendes Gas in sich schließt, d. i., wenn man das stöchiometr. Gew. des Alkohols mit *Döbereiner* zu 46 statt 23 annimmt, 1 Antheil. Wenigstens erhellt dieß aus *Döbereiner's* Versuchen über die Ameisennaphtha (s. dieses Jahrb. N. R. VIII. 362.) und *Planiava's* Versuchen über die Essignaphtha (*Kastner's* Arch. IX. 338); und die Uebereinstimmung aller dieser Fälle, wo stets 4 Anth. ölbildendes Gas einem Antheil Basis äquivalent in der Sättigungskraft wirken, dient anderseits zu einer neuen Bestätigung von *Hennel's* Schlüssen.

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, daß der Grund, nach welchem *Thénard* u. a. die Zusammensetzung der mit pflanzlichen Säuren entstehenden Naphthen als aus Alkohol und Säure annehmen, weil sie nämlich bei Erhitzung mit Kalilauge in solche zerfallen, keinesweges genügend erscheint; sonst müßte man auch annehmen, daß das Cetin aus fettigen Säuren und Aether besteht, weil es bei der Verseifung mit Kalilauge solche liefert; da es doch nach *Chevreul's* Untersuchungen fettige Säuren bloß mit den Bestandtheilen des ölbildenden Gases enthält, von welchen letztere aber bei Ausscheidung durch das Kali sich mit so viel Wasserbestandtheilen aus der Lauge verbinden, um zu Aether zu werden. Wir würden deshalb auch etwas Aehnliches bei den Pflanzennaphthen vermuthen, sie mithin gleich den anderen, als wahrscheinlicherweise bloß aus ölbildendem Gase und Säure bestehend, ansehen können, wenn die erwähnten Resultate *Döbereiner's* und *Planiava's* sich nach dieser Annahme repräsentiren ließen, was aber nicht der Fall.

Was die Salpeter-naphtha anlangt, so haben wir in der That noch keine entscheidende Thatsache, welche ihre Zusammensetzung aus Salpetersäure und ölbildendem Gase widerlegte, weil alle die Umstände, nach welchen man sie mit *Thénard* als eine Verbindung von Alkohol mit untersalpeteriger Säure und ein wenig Essigsäure betrachtet, auch eine Deutung nach dieser Annahme sehr wohl

jetzt nicht zu erklären, da jeder mögliche Bedacht auf Genauigkeit bei diesen Versuchen genommen wurde:

zulassen. Sie zerfällt allerdings nicht bloß bei Behandlung mit Alkalien, sondern selbst bei bloßer Berührung mit Wasser in die angegebenen Producte, allein in diesem Bezug ist die Annahme, daß sie deshalb zerfällt, weil diese drei Körper sich durch Reaction ihrer Elemente unter gewissen Umständen erzeugen, aber nicht in inniger Verbindung mit einander bestehen können, wenigstens eben so natürlich, als daß sie darum hierin zerfalle, weil sie an sich eine Verbindung dieser drei Körper sey. Diese leichte Zersetzbarkeit der Salpeter-naphtha wird sogar erst recht erklärlich, wenn wir sie als eine Verbindung von wirklicher Salpetersäure mit ölbildendem Gas betrachten, da in diesem Fall der große Sauerstoffgehalt der Salpetersäure sehr leicht Veranlassung finden muß, bei irgend einer auch nur schwach hierzu mitwirkenden prädisponirenden Verwandtschaft, zum Theil an die so stark desoxydirenden Bestandtheile des ölbildenden Gases zu treten, durch welche Reaction leicht untersalpeterige Säure, Essigsäure und, namentlich bei Gegenwart von Wasser, auch Alkohol entstehen kann, wie eine ähnliche Zersetzung der Schwefelsäure in der Weinschwefelsäure, nur minder leicht, durch die Bestandtheile des ölbildenden Gases in der Hitze erfolgt. Ueberdies stimmt mit einer solchen Annahme der Zusammensetzung der Salpeter-naphtha sehr wohl die *Trautwein'sche* Beobachtung (*Buchner's Repert. Jahrg. XXIV. St. 1. S. 99.*), zufolge deren in großer Kälte die Salpeter-naphtha-bildung mittelst chemisch-reiner Salpetersäure und Alkohol ohne Entbindung alles fremdartigen Gases erlangt werden kann, indem in der That bloß Wasser-zerzeugung dann noch dabei wesentlich ist.

Zwar scheint dieser Ansicht, welche ich hier problematisch aufstelle, daß die Salpetersäure, analog den andern stärkern Mineralsäuren, mit den Bestandtheilen des ölbildenden Gases eine Naphtha darstelle, der Umstand zu widersprechen, daß auch durch Einwirkung niedrigerer Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich der salpeterigen Säure, auf Alkohol Salpeter-naphtha erzeugt zu werden vermag; jedoch ließe er sich wohl durch die Annahme damit in Uebereinstimmung bringen, daß die sal

Verschiedene Versuche, ein wasserfreies Salz zu erhalten, mislungen, wegen der Leichtigkeit, womit sich seine Bestandtheile zersetzen.

Die Aehnlichkeit dieser Salze mit den weinschwefelsauren leitete mich auf die Vermuthung, sie möchten eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, weshalb ich mir etwas weinschwefelsaures Kali bereitete. Seine Krystallform stimmte mit der des mit dem Weinöl erhaltenen Salzes überein und es zeigte sich bei weiterer Vergleichung überhaupt in aller Hinsicht mit ihm gleich.

Bei Bereitung einiger der schwefelsauren Salze ward ich durch die große Veränderung überrascht, welche die Schwefelsäure durch ihre bloße Vermischung mit Alkohol erleidet.

440 Gran Schwefelsäure wurden mit einem gleichen Gewicht Alkohol von 0,820 spec. Gewicht vermischt; die Mischung nach erfolgtem Abkühlen mit Wasser verdünnt und mit zum Theil getrocknetem kohlensauren Natron vermischt, von welchem 398 Gran zur Sättigung erforderlich waren, während 440 Gran unvermischter Schwefelsäure 555 Gran des

peterige Säure sich hiebei in zwei Theile theilt, welche beide auf die Wasserbestandtheile des Alkohols wirken, indem der eine Theil, durch Abtreten von Sauerstoff an den Wasserstoff desselben, noch mehr desoxydirt, der andere aber, durch Aufnahme des entsprechend freigewordenen Sauerstoffs, zu Salpetersäure oxydirt würde, welche sich nun mit dem, von den Wasserbestandtheilen befreiten, ölbildenden Gase des Alkohols verbände. Jedenfalls sind dies nur Vermuthungen, die ich deshalb ausspreche, da sie die Möglichkeit begründen, daß die Salpeter-naphtha sich den, durch die übrigen stärkern Mineral-säuren zu erzeugenden, Naphthan ebenfalls anschliesse.

F.

nämlichen kohlensauren Natrons sättigten, so daß $\frac{2}{3}$ der Säure vom Alkohol neutralisirt worden waren.

440 Gran Schwefelsäure, mit dem gleichen Gewicht Alkohol wie zuvor gemischt, und in eine Auflösung von essigsaurem Blei geschüttet, gaben einen Niederschlag von 542 Gran schwefelsaurem Blei. Die nämliche Quantität unvermischter Säure gab dagegen 1313 Gran schwefelsaures Blei; so daß $\frac{2}{7}$ der Schwefelsäure das Vermögen, Bleioxyd mit seinen Auflösungen zu fällen, verloren hatten, die in der That in Weinschwefelsäure verwandelt waren *).

Vogel, welcher einige dieser Salze besonders beschrieben hat**), und wie ich glaube, auch *Gay-Lussac****), haben angenommen, daß dieser Verlust an Sättigungsvermögen auf der theilweisen Verwandlung der Schwefelsäure in Unterschwefelsäure beruhe, und daß die unterschwefelsauren Salze sich von den weinschwefelsauren bloß darin unterscheiden, daß letztere ein ätherartiges Oel enthalten, welches gewissermaßen die Stelle von Krystallwasser vertritt. Es leuchtet ein, daß die angegebenen Verhältnisse

*) Aehnliche Versuche hat u. a. auch *Witting* angestellt; während 200 Gran Schwefelsäure mit 200 Gran Wasser 462 Gran reinen kohlensauren Baryt zur Sättigung erforderten, waren zur Sättigung eines Gemischs von 200 Gran Säure und 200 Gran Alkohol von 90 p. C. bloß 296 Gran kohlensaurer Baryt erforderlich. (*Witting's Beitr. zur pharm. Chem. H. 2. S. 8.*) F.

**) *Vogel* in *Gilb. Ann.* LXIII. 81. F.

***) *Gay-Lussac* in *Ann. de chim. et de phys.* XIII. 76. — Vergleiche auch die ausführlichen Beschreibungen der weinschwefelsauren Salze, von *Witting* in seinen Beiträgen und die Analyse des schwefelweinsauren Kalks, von *Heceren* in *Poggendorf's Ann.* 1826. St. 6. S. 196 ff. F.

des Weinöls dieser Erklärungsart keineswegs das Wort reden, und es scheint mir mehr für sich zu haben, anzunehmen; daß dasselbe Sättigungsvermögen, welches die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff in dem Weinöl gegen die Schwefelsäure äußert, auch bei Neutralisirung der Hälfte der Säuren in den weinschwefelsauren Salzen, die sich mit ihm bilden lassen, wirksam sey.

Es bleibt uns jetzt nur noch die Zusammensetzung der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung zu untersuchen übrig, welche sich aus dem Weinöl in freien Zustande abtrennen läßt.

Wird Weinöl in einer Kalilauge oder auch bloß in Wasser erhitzt, so scheidet sich der Ueberschuß dieser Verbindung über die Menge, welche zur Constituirung der Weinschwefelsäure erfordert wird, in Form eines Oels, Castoröl (Ricinusoil) nicht unähnlich, ab, welches manchmal zum Theil krystallisirt. Bei gelinder Erwärmung ist es schön klar und von einer Bernsteinfarbe; sein Dampf hat einen angenehm stechenden und aromatischen Geruch; es verdampft (kocht?) ein wenig über den Siedpunct des Wassers; brennt mit einer glänzenden, etwas rufenden Flamme; hat ein spec. Gewicht von ungefähr 0,9; ist unauflöslich in Wasser, sehr auflöslich in Aether, etwas minder auflöslich im Alkohol.

Verschiedene analytische Versuche wurden über diese ölartige Substanz mit übereinstimmendem Ergebniss angestellt. Bei Zersetzung mittelst Kupferoxyd lieferten 0,72 Gran 4,85 Cub. Zoll kohlen-saures Gas und 0,85 Gran Wasser. 4,85 Cub. Zoll kohlen-saures Gas repräsentiren 0,6164 Gran Kohlenstoff und die

0,85 Gran Wasser 0,09444 Gran Wasserstoff, wozu nach 100 Theile enthalten müssen:

Kohlenstoff	»	»	85,61
Wasserstoff	»	»	13,116

Es findet hier ein kleiner (1,274 p. C. betragender) Verlust Statt. Wird dieser auf Rechnung von Wasserstoff geschrieben, so stimmt diese obige Substanz im Verhältniß ihrer Bestandtheile ganz mit dem ölbildenden Gase überein *).

Nächstdem wurden die Krystalle, welche sich freiwillig mit dem Weinöl absondern, untersucht. Sie waren prismatisch, und stimmten in allem Betracht, abgerechnet ihren festen Zustand, mit dem eben beschriebenen flüssigen Oel überein. Sie schmolzen bei einer Temperatur ein wenig über dem Siedpunct des Wassers. Ein Theil derselben ward, nachdem er durch Pressen zwischen Löschpapier von dem etwa anhängenden Weinöl befreit worden war, verschiedenen, jedesmal an einem Gran derselben unternommenen, Versuchen unterworfen und hiebei 6,46 Cub. Zoll kohlen-saures Gas und 1,21 Wasser erhalten. Die 6,46 Cub. Zoll kohlen-saures Gas repräsentiren 0,82106 Gran Kohlenstoff, und die 1,21 Gran Wasser 0,13444 Gran Wasserstoff.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff befinden sich wiederum hier sehr nahe in demselben Verhältnisse, als in ölbildenden Gase, allein es findet großer Verlust Statt (0,04450 Gran oder 4,45 p. C. betragend). Dieser kann vielleicht zum Theil von noch anhängendem Weinöl herrühren **); doch vermag ich mich

*) Dessen Bestandtheile nämlich 85,556 Kohlenstoff, 14,444 Wasserstoff sind. F.

**) Wo er nämlich auf Rechnung der hierin noch enthaltenen Schwefelsäure zu schreiben wäre. F.

geghwärtig hiervon nicht zu vengewisset, da mein Vorrath von Krystallen erschöpft ist *).

- *) Es muß auffallen, daß *Hennel* bei dieser Analyse, wo der nicht zu vernachlässigende Verlust von 4,45 p. C. Statt fand, nicht daran gedacht zu haben scheint, daß dieser auf Rechnung eines Sauerstoffgehalts in den Krystallen kommen könne, indem er die Berechnung so führt, als ob aller Sauerstoff der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers vom Kupferoxyd hätte geliefert werden müssen, mithin *a priori* einen fehlenden Sauerstoffgehalt anzunehmen scheint. Daher dürfte dieses krystallinische Oel, welches dem Weinöl überschüssig beigemischt ist, in der That vielleicht etwas Sauerstoff enthalten. Es ist ohnehin schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, daß es keinen solchen enthalte, da es sonst ganz gleiche Zusammensetzung mit dem, von *Faraday* beobachteten, höchst flüchtigen, ölartigen Producte, welches sich aus den Bestandtheilen des ölbildenden Gases zusammengesetzt findet, haben müßte (vgl. *Faraday* in Bd. XVII. dieses Jahrbuchs N. R. S. 441.), was 3 Verbindungen von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften geben würde; ja im Grunde vier, da nach *Hennel* auch das durch Kalilauge vom Weinöl abscheidbare Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar, aber weit minder flüchtig, als das *Faraday'sche* Product ist, bloß die Bestandtheile des ölbildenden Gases enthalten soll. Das Wahrscheinlichste dürfte daher vielleicht seyn, daß das Weinöl eine neutrale Verbindung von 4 Anth. ölbildendem Gas mit 1 Anth. Schwefelsäure enthält, außerdem aber noch ein aufgelöstes krystallisiertes Oel, welches ebenfalls aus den Bestandtheilen des ölbildenden Gases, aber mit ein wenig Sauerstoff, besteht; und daß bei Zersetzung des Weinöls durch Kalilauge letzteres Oel die beiden sich ausscheidenden Antheile ölbildenden Gases mit aufnimmt und damit das auf S. 31. beschriebene und analysirte Oel darstellt. Durch diese Voraussetzung erklärt sich wenigstens sehr wohl, warum beim letzteren Oele der bei der Analyse gefundene Verlust, im Fall er ebenfalls auf übersehenen Sauerstoff beruhte, geringer ausfiel, als bei Analyse des reinen, krystallisirbaren Oels. Ueberdies verbietet uns der im Text gleich folgende synthetische Versuch der Weinschwefelsäure aus Schwefelsäure und ölbildendem

Als ich diesen Versuch gegen Herrn *Faraday* erwähnte, gab er mir etwas Schwefelsäure, welche, bei einigen seiner Versuche über die Producte der Zersetzung des Oels durch Hitze, ölbildendem Gas ausgesetzt worden war. Die Säure hatte ungefähr ihr 80faches Volumen Gas absorhirt, eine tief braune Farbe und einen süßen Geruch nach Weinöl angenommen. Sie wurde mit sorgfältig zur Trockniss abgedampftem, kohlen-sauren Kali gesättigt, und die trockne Masse mit Alkohol digerirt. Die alkoholische Lösung lieferte eine kleine Menge Salz von der Kry-stallform und den allgemeinen Kennzeichen der eben beschriebenen (weinschwefelsauren) Salze.

Es scheint also diesen Untersuchungen zufolge, das Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß einfacher Proportionaltheile, oder von 6 zu 1 dem Gewicht nach, das Vermögen besitzen, sich mit der Schwefelsäure zu verbinden, und das, mögen sie nun direct, als schon ausgeschiedenes ölbildendes Gas, mit der Säure vereinigt, oder aus anderen Verbindungen, wie dem Alkohol, dadurch abgeschieden werden, doch ganz die nämliche Verbindung, Weinschwefelsäure, damit entsteht. Dieselben Untersuchungen zeigen ferner, das das Weinöl eine vollkommene neutrale Verbindug von Schwefelsäure und den Bestandtheilen des ölbildenden Gases ist, *) und das es durch verschiedene Processe in Weinschwefelsäure, unter Verlust von Bestandtheilen des ölbildenden Gases, ver-

dem Gase, dem chemisch gebundenen Antheil der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung einen Sauerstoffgehalt beizulegen.

*) Oder vielmehr, das es eine solche neben freiem Oel enthält.

F.

wandelt werden kann, welche nur die Hälfte vom Sättigungsvermögen der in ihr enthaltenen Schwefelsäure besitzt; wobei der nicht ausgeschiedene Antheil Kohlenstoff und Wasserstoff mit in die Salzverbindung eingeht und der Quantität aufgenommener Basis an Sättigungskraft gleich wirkt: so daß solchergestalt 4 Proportionaltheile vom Kohlenstoff und 4 vom Wasserstoff 1 Proportionaltheil Basis bei der Salzbildung zu vertreten vermögen.

3. *Ueber die Theorie der Schwefelätherbildung, mit Bezug auf die vorstehenden Untersuchungen*

Hennel's,

von

M. F e c h n e r.

Erster Theil.

Ungeachtet vielfacher Bemühungen der Chemiker, die Erscheinungen bei der Bildung des Schwefeläthers unter einen Gesichtspunct zu vereinigen, blieben dieselben doch immer mehr oder weniger mangelhaft, weil man die Zusammensetzung der dabei entstehenden Producte nicht richtig erkannte. Durch die vorstehenden Untersuchungen *Hennel's*, deren übereinstimmenden Resultaten zufolge sich die Weinschwefelsäure als eine Verbindung von 1 Anth. Schwefelsäure mit 2 Anth. ölbildenden Gas, und die dem Weinöl wesentlich zu Grunde liegende Verbindung, als eine Zusammensetzung von 1 Anth. Schwefelsäure mit 4 Antheilen ölbildenden Gas betrachten läßt, sind wir in dieser Hinsicht um einen guten Schritt vorwärts gerückt, und wir wollen versuchen, inwiefern sich auf die Kenntniß dieser Resultate eine alle

Erscheinungen der Aetherbildung zusammenfassende Theorie gründen läßt. Erinnern wir uns dabei, daß sich der Alkohol als eine Verbindung von 2 Anth. ölbildenden Gas mit 1 Anth. Wasser, der Aether als eine eben dergleichen Verbindung, aber nur mit halb so viel Wasser betrachten läßt.

Diesem Verhältniß der Zusammensetzung nach nun kann die Bildung des Schwefeläthers aus dem Alkohol, bloß entweder durch Entziehung des halben Wassergehalts, oder durch Verdoppelung des Gehalts an ölbildenden Gase, *) zu Stande kommen.

Am einfachsten scheint die Annahme zu seyn, und sie wurde auch, bevor man die Bildung der Weinschwefelsäure kannte, zu Grunde gelegt, daß die concentrirte Schwefelsäure, vermöge ihrer anerkannten großen Anziehung zum Wasser, den Alkohol durch Entziehung der Hälfte seiner Wasserbestandtheile in Aether verwandelt, wo dann bloß Aether und Wasser die Producte der Aetherbildung seyn können; und es scheint nichts zu hindern, diese Bildungsart auch jetzt noch bei dem *Geiger'schen* Verfahren zur Darstellung des Schwefelläthers **) anzunehmen, wo

*) Es würde vielleicht richtiger seyn, anstatt von Wassergehalt und Gehalt an ölbildendem Gase im Alkohol zu sprechen, vielmehr von Gehalt an Bestandtheilen des Wassers und ölbildenden Gases zu sprechen; doch entschuldigt die Kürze die obigen Ausdrücke.

***) Hiebei wird eine Mischung von 2 Th. Alkohol von 80 pro C. und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt, und durch Nachtröpfeln von Alkohol in dem Maße, als er sich zersetzt, die Alkoholmenge immer gegen die Schwefelsäure in gleichem Verhältniß erhalten (*Buchner's Repert.* VII. 122. u. XI. 58.).

man in der That blofs Aether und Wasser *) als Producte erhält. Zwar führt man als Gegengrund gegen diese Ansicht, dafs die Schwefelsäure so einfach hierbei durch Wassererhitzung wirken könne, den Grund an, dafs dann der Alkohol auch durch Abziehen über Chlorcalcium in Aether verwandelt werden müsse, was nach *Saussure's* Versuchen nicht der Fall ist; allein die wasseranziehende Kraft des Chlorcalciums scheint überhaupt nicht so weit zu gehen, um Wasserbestandtheile, die in die chemische Constitution eines Körpers selbst eingehen, an sich zu ziehen, dagegen dies von der Schwefelsäure mit Bestimmtheit für andere Fälle nachgewiesen ist; und wenn man zugeben mufs, dafs diese beim Einwirken auf Ameisensäure, die sich als eine Verbindung von Kohlenstoffoxyd und Wasser betrachten läfst, ganz einfach durch Entziehung des Wassers dessen Kohlenstoffoxyd gasförmig fortgehen macht, und dafs sie ähnlich auch auf die Sauerkiesäure wirkt: so wird sich ihr eben so wenig *a priori* eine gleiche Wirkungsart auf den Alkohol absprechen lassen. Uebrigens haben sowohl *Döbereiner* als *Duflos* wirklich eine Umwandlung des Alkohols, auch durch andere wasserentziehende Körper als durch Schwefelsäure, in Aether beobachtet; ersterer nämlich (Zur pneumatisch. Chem. III. 37.) durch Chloreisen, letzterer (Berl. Jahrb. Jahrg. XXVII. 1. Abth. S. 81.) durch Chlorzinn im Maximo (vor der Umbildung in Salzäther bei weiterem Erhitzen). Hiezu kommt, dafs *Geiger* wirklich bei seinem Verfahren so viel Aether aus dem Alkohol erhielt (aus

*) Das Wasser wird der Schwefelsäure wieder durch die Hitze entzogen und geht deshalb mit dem Aether über.

Wassergehalt und scheidet dadurch das mit dem Wasser verbundene ölbildende Gas aus. Dieser Fall kann nur bei hinlänglichem Ueberschuß der Schwefelsäure über den Alkohol Statt finden, und dann kein Aether sich erzeugen, weil das ausgeschiedene ölbildende Gas keinen Alkohol mehr findet, mit dem es sich verbinden könnte. Für das ausgeschiedene ölbildende Gas können nun aber wieder zwei Fälle eintreten; a) es entbindet sich in freiem Zustande oder b) es wird von einem Antheil überschüssiger Schwefelsäure angezogen, und bildet mit ihm Weinschwefelsäure. — Der erste Fall muß namentlich dann eintreten, wenn die Wärme das Entweichen flüchtiger Producte begünstigt; der letztere in der Kälte, wo das ölbildende Gas bei seiner Ausscheidung nicht gleich mit so starker Expansivkraft begabt wird.

In der That sehen wir alle diese Umstände durch die Erfahrung verwirklicht. Wenn man Alkohol mit einem hinlänglichen Ueberschuß Schwefelsäure (z. B. 1 Theil höchst rectificirten Alkohol mit 4 bis 5 concentrirter Schwefelsäure) zusammenbringt, so entbindet sich nicht nur in gewöhnlicher Temperatur kein Aethergeruch, der bei gleichen Theilen allerdings zu verspüren ist *) (vergl. *Dabit* in *Scherer's Journ.* VI. 451. und *Fourcroy* ebend. S. 467.), wiewohl jedenfalls Weinschwefelsäure entsteht, sondern auch bei Erhitzung wird kein Aether erzeugt, vielmehr hauptsächlich bloß ölbildendes Gas, schwefelige Säure

*) Ich selbst habe mich hievon überzeugt. Besonders deutlich tritt der Aethergeruch, wenn man nicht zu viel Schwefelsäure nahm, hervor, wenn man die Mischung nach einiger Zeit mit Wasser schüttelt.

und im Rückstand Kohle, welcher beiden letzteren Producte Entstehung sich leicht dadurch erklärt, daß ein Theil des ölbildenden Gases durch seinen Wasserstoff desoxydierend auf einen Theil der Schwefelsäure einwirkt, wodurch ein entsprechender Theil vom Kohlenstoff des ölbildenden Gases frei, ein Theil der Schwefelsäure aber zu schwefeliger Säure reducirt wird *).

Fragen wir, welches Verhältniß von concentrirter Schwefelsäure (= 40 wasserfreier Schwefelsäure + 9 Wasser) nach stöchiometrischer Berechnung mit Alkohol gemischt werden müßte, damit in der Kälte aller Alkohol zur Bildung von Wasser und Weinschwefelsäure verwendet werden könne; so ergiebt sich, daß hierzu 2 Anth. concentrirter Schwefelsäure auf 1 Anth. Alkohol erforderlich seyn würden, **) welches 98 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure gegen 23 Gewichtstheile absoluten Alkohol, also über das Vierfache des Gewichts an Schwefelsäure beträgt. Indem dann nämlich 1 Anth. Schwefelsäure sich des Wasserantheils aus dem Alkohol bemächtigt, können die dadurch freigewordenen

*) Selbst diese Desoxydation oder Wasserbildung dürfte sich von der prädisponirenden Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser abhängig denken lassen, die sie selbst auf Kosten eines andern Antheils Schwefelsäure zu befriedigen sucht. Wenigstens erklärt sich hieraus, warum die Desoxydation nicht eben sowohl durch den Kohlenstoff des ölbildenden Gases erfolgt, sondern nach der Beobachtung der holländischen Chemiker kein kohlen-saures Gas bei obiger Wirkung erzeugt wird.

**) Doch kann in der Wirklichkeit die mit der Wasseranziehung erfolgende Schwächung der Schwefelsäure, die als Hydrat ohnehin schon 1 Anth. Wasser anhält, andere Verhältnisse bedingen.

2 Anth. ölbildendes Gas an die beiden, andern Anthelle Schwefelsäurehydrat, denen sie noch im verdichteten Zustande und in der Kälte nahe kommen, treten und mit ihnen 1 Anth. (= 63 Gewichtstheile) Weinschwefelsäurehydrat bilden. *).

Wir sehen, daß nach der vorigen Theorie unter keinen Umständen alle auf den Alkohol einwirkende Schwefelsäure sich in Weinschwefelsäure verwandeln kann; weil nur, indem der eine Theil derselben die Wasserbestandtheile des Alkohols anzieht, der andere dessen ölbildendes Gas anziehen kann. Auch dieses wird durch die Erfahrung bestätigt, indem sich *Witting* (Beitr. H. I. S. 10.) durch Zusammensetzen von concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol in mannigfachen Verhältnissen (von 1 Th. der Säure mit 2 bis 12 Th. Alkohol) erzeugte, daß jedesmal ein Anthell der Schwefelsäure darin unverändert blieb, so wie daß 1 Th. Schwefelsäure mit 2 Th. Alkohol im Stande ist, ebenso viel Weinschwefelsäure zu erzeugen, als 1 Th. Säure mit dem 6- oder mehrfachen Gewicht Alkohols.

Wenn, wie nicht anders zu vermuthen, das ölbildende Gas wirklich an das Schwefelsäurehydrat (nicht an die wasserfreie Schwefelsäure) tritt, so ließe sich allerdings, wenn man die Bestandtheile dieses Hydratwassers zu den Bestandtheilen des aufgenommenen ölbildenden Gases hinzurechnet, die Weinschwefelsäure als eine Verbindung von 1 Anth. Alkohol mit 1 Anth. wasserfreier Schwefelsäure ansehen, wie von *Bertollet* geschieht. Jedoch moße diese Ansicht, auf welche letzterer Chemiker von einer andern Vorstellungsart ausgeführt worden, als unstatthaft verworfen werden, da sie, in einem wie im andern Falle, eine größere Anziehung des ölbildenden Gases als der Schwefelsäure zum Wasser voraussetzt, während doch der ganze Proceß von der überwiegenden Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser abhängt.

2) Gewissermaßen der entgegengesetzte Fall des vorigen ist, wo sich gar keine Weinschwefelsäure, sondern blos Aether und Wasser, aus dem Alkohol erzeugen, mithin der Fall der Geiger'schen Schwefelätherbildung. Dieser Fall kann nur so zu Stande kommen, daß, während dem einen Antheil Alkohol alles Wasser entzogen wird, das dadurch freigemachte ölbildende Gas ganz an den übrigen Alkohol, aber gar nicht an die Schwefelsäure tritt. Es leuchtet ein, daß das Geiger'sche Verfahren wirklich hierzu die günstigsten Bedingungen vereinigt: denn a) ist die fortwährende Erneuerung des Alkohols Ursache, daß das durch die Wasserentziehung aus dem einen Antheil Alkohol freigemachte ölbildende Gas immer überschüssigen Alkohol vorfindet, mit dem es sich zu Aether verbinden könne; b) ist das fortwährende Sieden, welches bei dieser Methode angewandt wird, Grund, daß sich das ölbildende Gas nicht sowohl mit der fixen Schwefelsäure, als mit dem gleichfalls sich verflüchtigen Alkohol vereinigt. Daß aber durch dieselbe Quantität Schwefelsäure bei diesem Verfahren immer neue Quantitäten Alkohol in Aether verwandelt zu werden vermögen, rührt unstreitig daher, daß die durch Wasseranziehung aus dem Alkohol verdünnt gewordene Schwefelsäure durch die Hitze dieses Wasser immer wieder verliert, *) welches zugleich mit dem Aether im Destillat gefunden wird, **) daher sie immer wieder von

*) Wie denn in der That die verdünnte Schwefelsäure sich durch bloße Erhitzung auf ihren höchsten Concentrationszustand zurückbringen läßt.

**) Interessant ist in diesem Bezug die Beobachtung Hensmann's (Denkschrift über die geistigen Flüssigkeiten S. 42.)

Neuem als concentrirte Säure durch Wasseranziehung auf neue Portionen Alkohol wirken kann.

Wir wollen nun auch den Grund angeben, warum wir die Ansicht, daß sich der Aether durch Verbindung eines Antheils von ölbildendem Gase mit einem Antheil Alkohol erzeuge, derjenigen vorziehen, nach welchen er sich mit dem Alkohol durch Entziehung der Hälfte Wasserbestandtheile bildet. Wendet man das *Geiger'sche* Verfahren bei einer Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure an, die schon einige Zeit gestanden (wie denn in der That *Geiger* das Gemisch aus 3 Schwefelsäure und 2 Alkohol hatte über Nacht stehen lassen, ehe er mit weiterem Zusatz von Alkohol destillirte), so muß sich in der Kälte schon Weinschwefelsäure im Gemisch gebildet haben; dessenungeachtet findet man nach vollendeter Operation keine solche mehr im Rückstand, der bloß neben unzersetztem Alkohol wässerige Schwefelsäure zu enthalten scheint; und die Menge des erhaltenen Aethers ist in der That so groß, daß auch der anfangs zur Bildung von Weinschwefelsäure beitragende Theil des Alkohols bei der Erhitzung mit in die Aetherbildung übergegangen seyn mußte. Die Weinschwefelsäure muß sich sonach bei der Erhitzung in diesem Falle wieder zersetzen und ihr ölbildendes Gas zur Aetherbildung wieder hergeben. Jetzt fragt sich: liefert dieses ölbildende Gas durch Verbindung mit Wasser oder durch Verbindung mit Alkohol Ae-

daß bei der gewöhnlichen Aetherbereitung das rohe ätherhaltige Destillat specifisch schwerer als selbst der angewandte Alkohol ist, wonach nothwendig ein Antheil Wasser, welches diese specifische Schwere bedingt, von den Bestandtheilen des Alkohols geliefert seyn muß.

ther? *) Sollten wir genöthigt seyn, das letztere anzunehmen, so glauben wir Grund genug zu haben, dann die Aetherbildung überhaupt von der Verbindung des ölbildenden Gases mit Alkohol abhängig zu machen, da wir diese dann doch in einem Falle annehmen müssen, mithin nun so die ganze Aetherbildung zur Einheit zurückbringen können. Nun können wir die Ansicht, daß das ölbildende Gas durch Verbindung mit Wasser sich als Aether von der Weinschwefelsäure abscheide, aus folgenden Gründen nicht annehmen, weil dann die Weinschwefelsäure, bloß mit Wasser erhitzt, auch Aether liefern müßte, was weder nach andern Beobachtern, noch selbst nach *Sertürner*, für dessen weiterhin zu erwähnende Theorie gerade dieser Umstand günstig seyn würde, der Fall (vergl. *Kastner's Archiv* VII. 447.), dagegen allerdings sich Aether erzeugt, wie *Witting* (Beiträge H. I. 26. ff.) beobachtet, wenn man Weinschwefelsäure mit Alkohol destillirt; daher auch das fortwährende Zutropfeln von frischem Alkohol bei dem *Geiger'schen* Verfahren so günstig zur Aetherbildung wirkt, während von Wasserzusatz Niemand einen Vortheil beobachtet hat, vielmehr die Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure durch theilweise Bindung des Wassers noch vortheilhaft hierbei zu wirken scheint. Es ist übrigens auch an sich wohl denkbar, daß das ölbildende Gas sich bei seinem Streben zur Verflüchtigung leichter mit dem flüchtigern Alkohol, als mit dem minder flüchtigen und überhaupt in seiner Beschaffenheit ferner stehenden Wasser vereinigen werde.

*) Im ersten Fall müssen sich 4 Anth. ölbildendes Gas mit 1 Anth. Wasser verbinden, im zweiten 2 Anth. ölbildendes Gas mit 1 Anth. Alkohol.

3) Wir kommen jetzt zum dritten Fall, welcher die gewöhnliche Schwefelätherbildung unter sich begreift. Unter dazu geeigneten Umständen kann nämlich der Alkohol, wie im vorigen Fall, sich in zwei Theile theilen, von denen blofs einem seine Wasserbestandtheile entzogen werden, während der andere sich zur Aufnahme des hiedurch freigewordenen ölbildenden Gases darbietet. Nun aber kann der Fall eintreten, dafs dieses ölbildende Gas nicht blofs an den Alkohol tritt (wie bei dem *Geiger'schen* Verfahren), auch nicht blofs an die Schwefelsäure (wie bei der Wirkung hinreichend überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte), sondern zum Theil an den Alkohol, zum Theil an die Schwefelsäure; daher sowohl Bildung von Aether, als von Weinschwefelsäure.

Betrachten wir die näheren Umstände des gewöhnlichen Verfahrens zur Aetherbereitung, so sehen wir in der That hierin die Bedingungen für diesen dritten Fall vereinigt, dessen Resultate dabei Statt finden. Hier werden erst bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr gleiche Theile concentrirte Schwefelsäure und höchst rectificirter Alkohol (von etwa 89 p. C.) zusammengemischt, mithin weit mehr Alkohol, als nach oben durch die Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt werden kann. *) Es muß folglich in der Kälte zwar ein Antheil Weinschwefelsäure sich in dem Gemisch durch Zersetzung eines Antheils Alkohol bilden, doch aber dabei noch

*) Selbst wenn wir annehmen wollten, was jedoch unwahrscheinlich, dafs 1 Anth. concentrirte Schwefelsäure zweien Antheilen Alkohol die Wasserbestandtheile zu entziehen vermöchte.

eine gewisse Quantität Alkohol unzersetzt im Ueberschufs bleiben, wie in der That der Fall ist. Mit dem, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in wenn auch schwachem Mafse, sich entbindenden Alkoholdampfe scheint sich jedoch auch schon bei dieser Temperatur ein entsprechender Theil des ausgeschiedenen ölbildenden Gases, zu vereinigen, daher das Gemisch schon hier einen Aethergeruch darbietet. Wird nun aber das Gemisch erhitzt, so erhält nicht nur der überschüssige Alkohol, sondern auch das, entweder schon an die Schwefelsäure getretene, ölbildende Gas, oder, wenn die Mischung selbst in der Hitze vorgenommen worden wäre, noch bevor es an die Schwefelsäure treten kann, das Streben, sich zu verflüchtigen, und beide Körper entweichen, indem sie sich bei der Entwicklung verbinden, als Aether; wobei jedoch auch immer ein Antheil des überschüssigen Alkohols unverbunden mit übergeht. Zuletzt jedoch, da bei dem gewöhnlichen Verfahren, nicht wie beim Geiger'schen, der in Aether verwandelte und der unverändert verflüchtigte Alkohol durch neuen ersetzt wird, fehlt es an Alkohol; um das zur Entwicklung strebende ölbildende Gas aufzunehmen, und dann ist die Bildung des Aethers oder die erste Periode dieses Processes vollendet. Unterbricht man jetzt die Operation, so enthält der Rückstand noch Weinschwefelsäure; aber, was wohl zu bemerken ist, weniger, als die Mischung vor Anfang der Destillation enthielt, indem ein Theil, um den Aether zu liefern, sich wieder in Schwefelsäure und ölbildendes Gas zersetzte. Dieser Umstand erhellt daraus, dafs sich die Sättigungscapacität des

Rückstandes um diese Zeit wegen der, frei aus der Weinschwefelsäure hervorgetretenen, Schwefelsäure größer zeigt, als die des kalten Gemischs von der Destillation war, was *Sertürner* ausdrücklich bemerkt (*Kastner's Arch.* VII. 452. Anm.).

Setzt man die Destillation nach Beendigung der Aetherbildung, wo, wenn man den rechten Zeitpunkt träfe, der Rückstand im Wesentlichen nur noch aus Schwefelsäure und Weinschwefelsäure bestehen könnte, weiter fort, so zersetzen sich auch diese wechselseitig und die Operation geht nach *Fourcroy's* Beobachtungen (*Scherer's Journ.* VI. 467.) in folgender Art weiter:

Die Aetherbildung hört mit dem Erscheinen von schwefeligsauerm Gas auf und es entstehen jetzt unter fortlaufender Entbindung dieses Gases Weinöl, Wasser, Essigsäure; aber jetzt noch keine Spur von Kohlensäure. — Wenn die schwefelige Säure ungefähr $\frac{4}{5}$ der rückständigen Masse beträgt, so entbindet sich ölbildendes Gas, wo die Temperatur der Mischung gewöhnlich bis 88° bis 90° R. zu steigen pflegt. — Wenn kein Weinöl mehr übergeht, so erscheint blofs noch schwefelige Säure, Wasser, das sich schon vorher auch bildete, kohlen-saures Gas, und in der Retorte bleibt Schwefelsäure und Kohle zurück. — Setzt man die Operation noch weiter fort, so erhält man Schwefelsublimat.

Die Bildung dieser Producte, welche der eigentlichen Aetherbildung sehr fremd sind, läfst sich auf verschiedene Weise repräsentiren, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs mehrere dieser denkbaren Bildungsweisen zugleich in Thätigkeit treten. Wir

können uns z. B. den Vorgang folgendermaßen vorstellen, welche Vorstellungsart jedoch, wie gesagt, keine Nothwendigkeit mit sich führt.

Wenn bei beendigter Aetherbildung nicht nur aller Alkohol verflüchtigt und zersetzt, sondern auch das Wasser, womit sich die freigebliebene Schwefelsäure bei diesem Prozesse gesättigt hatte, ihr durch die Hitze wieder entrissen worden ist, so bleibt dessenungeachtet ihre prädisponirende Verwandtschaft zum Wasser, vermöge deren sie den ganzen Process von Anfang an einleitete, noch eben so thätig als zuvor und sie leitet jetzt vermöge derselben einen neuen Process ein. Sie kann nämlich diese ihre prädisponirende Verwandtschaft jetzt auf keine andere Weise mehr befriedigen, als dafs sie das Wasser aus den Bestandtheilen der Weinschwefelsäure, mithin auf Kosten des Sauerstoffs des in der Weinschwefelsäure enthaltenen Antheils Schwefelsäure selbst zusammensetzt, indem 1 Anth. vom Sauerstoff der Schwefelsäure mit 1 Anth. Wasserstoff des ölbildenden Gases sich verbindet. Gesetzt z. B. der Rückstand enthielte 2 Anth. concentrirter Schwefelsäure gegen 2 Anth. Weinschwefelsäure ($= 2$ Anth. Schwefelsäure $+ 4$ Anth. ölbildendes Gas) und diese 2 Anth. Schwefelsäure wären mächtig genug, aus den Bestandtheilen der zwei Anth. Weinschwefelsäure sich 1 Anth. Wasser herauszubilden, so müßten die Producte seyn: 2 Anth. Schwefelsäure mit 1 Anth. Wasser; 1 Anth. Kohlenstoff, durch Deshydrogenisirung von 1 Anth. ölbildendem Gas entstanden; 1 Anth. schwefelige Säure, durch Desoxydation von 1 Anth. Schwefelsäure (aus der Weinschwefelsäure) entstanden; 1 Anth. ölbildendes

Gas, durch Zersetzung von 1 Anth. Schwefelsäure, woran es gebunden war, ausgeschieden; endlich 1 Anth. noch unzersetzter Weinschwefelsäure. In der That sehen wir alle diese Producte entstehen: es entbindet sich schwefeligsaurer Gas, der Rückstand färbt sich durch freigewordenen Kohlenstoff schwarz; das ölbildende Gas aber, welches aus dem einen Antheil der Weinschwefelsäure ausgeschieden wird, bleibt noch mit einem Antheil des andern in Verbindung und geht hiermit als Weinöl über, während der übrige Theil dieses andern Antheils Weinschwefelsäure jetzt noch im Rückstand bleibt, bis er auch der Zersetzung unterliegt. —

Die Bildung des Weinöls würde sich auch ohne Einwirkung der freien Schwefelsäure genügend erklären und sogar als das *primum movens* der ganzen Zersetzungen während dieser zweiten Periode erklären lassen,*) daher sie gewissermaßen der wasseranziehenden Wirkung der Schwefelsäure entgegenzukommen und mit ihr zusammenzuwirken scheint. Das ölbildende Gas der Weinschwefelsäure behält nämlich während dieser zweiten Periode immer noch das Streben zu entweichen, um so mehr, da die Hitze des Rückstands hier höher steigt. Es findet aber jetzt keinen Körper mehr außerhalb vor, den es an sich zöge, (wie in der ersten Periode den Alkohol) und dadurch seine Abscheidung von der Schwefelsäure erleichterte. Es reißt deshalb einen Antheil der Schwefelsäure selbst, mit dem es verbunden war, mit über, damit das Weinöl darstellend und läßt ei-

*) Bei der Zersetzung der Weinschwefelsäure für sich allein durch Hitze muß man hierauf Bedacht nehmen.

nen andern frei zurück, der nun durch seine frei hervortretende prädisponirende Verwandtschaft zum Wasser mit dem schon ursprünglich freien Antheil Schwefelsäure zusammenwirkt. Wahrscheinlich sind beide Ursachen bei Bildung der Producte der zweiten Periode zugleich in Thätigkeit.

Noch findet nach *Fourcroy* in dieser Periode auch Bildung von Essigsäure (= 4 Anth. Kohlenstoff, 3 Anth. Wasserstoff und 3 Anth. Sauerstoff) Statt., Diese scheint so erklärbar zu seyn, daß sich ein gewisser Antheil Weinschwefelsäure und Schwefelsäure auf folgende Art zersetzen; zwei Anth. Weinschwefelsäure geben 1 Anth. Wasserstoff und 1 Anth. Sauerstoff zur Wasserbildung für die freie Schwefelsäure her; dadurch bleiben 3 Antheile Wasserstoff, 4 Anth. Kohlenstoff, 5 Anth. Sauerstoff mit 1 Anth. Schwefel in Verbindung, welche sich zusammen durch 1 Anth. schweflige Säure + 1 Anth. Essigsäure repräsentiren lassen, in welche wahrscheinlich diese Verbindung zerfällt.

Wenn die Entbindung von schwefeliger Säure eine Zeit lang angedauert hat, so beginnt dann die Entbindung von ölbildendem Gas. Diese läßt sich dadurch repräsentiren, daß der Antheil freier, und durch die Hitze des angezogenen Wassers immer wieder beraubte, Schwefelsäure, welche durch ihre prädisponirende Verwandtschaft zum Wasser den ganzen Proceß unterhält, sobald er auch keine Weinschwefelsäure mehr zur Zersetzung findet, dann selbst das noch in Bildung begriffene oder noch nicht verflüchtigte Weinöl auf ähnliche Weise wie vorhin die Weinschwefelsäure zersetzt und in ölbildendes Gas, schwe-

felige Säure, Wasser und Kohle verwandelt, welche letzten Producte in der That hiebei noch fortfahren sich zu bilden. — Zuletzt scheint der entstandene Ueberschufs von Kohlenstoff im Rückstand bei steigender Hitze und Trockenheit in hinlänglichem Grade desoxydierend auf die Schwefelsäure einzuwirken, um auch Erzeugung von Kohlensäure und Schwefel zu bedingen.

Zweiter Theil.

Nachdem ich im Vorstehenden die Theorie der Aetherbildung so aufzustellen gesucht, wie sie mir theils durch die obigen Resultate *Hennel's* über die Zusammensetzung zweier mit entstehenden Producte, theils durch andere Erfahrungen gefordert zu werden scheint, *) will ich zur Vervollständigung dieser Untersuchungen theils die Art angeben, wie die Theorie am natürlichsten zu stellen wäre, wenn man eine oder die andere der bei ihr zu Grunde gelegten Annahmen modificiren wollte, theils die von Anderen aufgestellten Theorien der Aetherbildung kritisch durchgehen.

Gesetzt man wollte, ungeachtet der auf S. 58 angeführten Gründe, die Bildung des Aethers vielmehr auf Rechnung einer Wasserentziehung als einer Verbindung des ölbildenden Gases schreiben, übrigens aber die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure nach *Hennel* anerkennen, so würde man zuvörderst die stöchiometrische Zahl des Alkohols zu verdoppeln, d. h. ihn aus 2 Anth. Wasser mit 4 Anth. ölbildendem

*) Abgeschlossen wird die Sache freilich erst dann seyn, wenn wir einen genauen Normalversuch haben werden, der die Producte der Aetherbildung in den verschiedenen Perioden nach Mafs und Gewicht im Vergleich mit den angewandten Materialien giebt.

Gas bestehend zu denken haben und dann die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol für die drei oben angegebenen Fälle sich folgendermaßen vorzustellen:

1) Die Schwefelsäure wird in hinreichendem Ueberschuß (4 Anth.) in der Kälte mit (1 Anth.) Alkohol zusammengebracht. — Dann entzieht ein Theil derselben (2 Anth.) dem Alkohol beide Wasserantheile, der andere (2 Anth.) verbindet sich mit dem so freigewordenen übildenden Gase (4 Anth.) zur Weinschwefelsäure.

2) Die Schwefelsäure kommt in der Hitze mit dem Alkohol zusammen und mit immer erneuertem Zusatz des letztern (Geiger'sches Verfahren). — Dann entzieht die Schwefelsäure allem Alkohol gerade bloß die Hälfte seiner Wasserbestandtheile, so daß er mit der noch rückständigen andern Hälfte als Aether entweicht.

3) Die Schwefelsäure kommt in der Hitze mit dem Alkohol zusammen, aber ohne erneuerten Zusatz des letztern, so daß sie im Verlauf der Operation überwiegend gegen ihn wird. Dann wird einem Theil Alkohol bloß 1 Wasserantheil entzogen, in dem Maße aber, als die Schwefelsäure, in Ueberschuß kommend, kräftiger einwirken kann, zwei Wasserantheile; daher sowohl Bildung von Aether als von Weinschwefelsäure.

Man sieht, daß auch auf solche Weise sich die Erklärung sehr einfach ergibt; nur macht der, auf S. 58 erörterte Umstand, und dann, daß nach dieser Darstellung sich gegen Ende der Aethererzeugung vorzugsweise Weinschwefelsäure bilden müßte, da

488.) *), wenn 5 Gewichtstheile Alkohol mit 4 Theilen Schwefelsäurehydrat oder concentrirter Schwefelsäure vermischt werden, so verbindet sich der Alkohol unzersetzt mit einem Theil wasserfreier Schwefelsäure zur ersten Weinschwefelsäure, indem er das Wasser des Schwefelsäurehydrats unter Wärmeentwicklung ausscheidet, das nun an den andern Antheil unzersetzten Schwefelsäurehydrats tritt und sie wässert. Wird nun das Gemisch bis zu dem Grade erwärmt, daß das Gleichgewicht der Bestandtheile in der angegebenen Art nicht mehr bestehen kann, so zersetzt sich der an die Schwefelsäure gebundene Alkohol und läßt den Schwefeläther entweichen, was *Sertürner* im Sinne einer besondern Betrachtungsart der Imponderabilien so ausdrückt: „Die Wärme entreißt der Weinschwefelsäure die ihr gewogensten, flüchtigen, sauerstoffreichen Theile des Alkohols, und bildet damit den Schwefeläther, dessen Hauptbestandtheil die Wärme ist.“ Was nun nach Abtrennung des Aethers noch von Bestandtheilen des Alkohols mit der Schwefelsäure in Verbindung ist, soll mit ihr nach *Sertürner* seine sogenannte zweite Weinschwefelsäure darstellen.

Ich muß gestehen, daß ich die Zuversichtlichkeit nicht begreife, mit welcher *Sertürner* in Bezug auf diese Theorie (a. a. O. S. 456.) sagt: „Die Widersprüche *Gay-Lussac's* und anderer sind also der Wissenschaft und besonders mir von großem Nutzen gewesen, weil sie Gelegenheit gaben, jeden Zweifel aus dem Wege zu räumen und einen so vollständigen Sieg davon zu tragen, wie man ihn unter den

*) Auch schon früher in *Gilbert's Adm.* dargestellt.

bestehenden Umständen kaum erwarten konnte.“ — Mir scheint gerade dieser Theorie sehr viel sich entgegenzusetzen zu lassen:

1) Hat *Sertürner* weder durch einen Versuch gezeigt, noch durch eine beweisende Analogie wahrscheinlich gemacht, daß die Weinschwefelsäure wirklich eine Zusammensetzung von unzersetztem Alkohol mit wasserleerer Schwefelsäure sey.

2) Widerspricht die Bildung derselben in dieser Art Allem, was wir bis jetzt über die Verwandtschaft der Schwefelsäure kennen. Sonst zersetzt sie überall organische Substanzen vermöge ihrer Neigung, sich mit Wasserstoff und Sauerstoff daraus in den zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnissen zu verbinden; hier soll sogar das Wasser durch eine zusammengesetzte organische Substanz aus ihr ausgeschieden werden.

3) Soll nach *Sertürner*, wenn von der gewöhnlichen, aber nach ihm ersten, Weinschwefelsäure sich durch Erhitzen der Aether losgerissen, das, was noch von Bestandtheilen des Alkohols mit der Schwefelsäure in Verbindung bleibt, eine zweite, von jener verschiedene, Weinschwefelsäure damit darstellen. Es erhellt aber, daß, indem dem Alkohol die Bestandtheile des Aethers entzogen werden, bloß Wasser in Verbindung mit der Schwefelsäure zurückbleiben kann, nicht aber eine besondere Substanz, die eine neue Säure damit zu bilden vermöchte.

4) Geräth *Sertürner* mit sich selbst und anderen Beobachtungen in Widerspruch, indem nach seiner Theorie der Rückstand schon der ersten Aetherdestillation bloß zweite Weinschwefelsäure oder doch

in vorwaltendem Maße enthalten müßte, dagegen nicht nur nach *Vogel* die Weinschwefelsäure dieses Rückstandes mit der des kalten Gemischs vor der Destillation, (*Sertürner's* erster Weinschwefelsäure) identisch ist, sondern auch *Sertürner* selbst, so wie nach eigenen Beobachtungen *Witting*, anführen, daß der Rückstand bloß dann (und zwar auch jetzt noch nur) größtentheils, zweite Weinschwefelsäure enthalte, wenn man durch wiederholte Destillationen mit neuem Alkohol ihn, nach *Sertürner's* Ausdruck, erschöpft, d. i. zu neuer Aetherbildung untauglich gemacht habe.

Geiger stellt folgende Theorie auf: werden Schwefelsäure und Alkohol in einem gewissen Verhältnisse, z. B. 2 Anth. Schwefelsäure mit 2 Anth. Alkohol vermischt, so treten ihre Bestandtheile in der Art in Wechselwirkung, das 1 Anth. Sauerstoff mit dem Alkohol in nähere Verbindung tritt und ihn oxydirt; die übrigen 5 Anth. Sauerstoff der Schwefelsäure aber mit den 2 Anth. Schwefel Unterschwefelsäure bilden und so in Verbindung mit dem oxydirten Alkohol Weinschwefelsäure darstellen. Wird nun die Mischung bis zum Kochen erhitzt, so zerfällt sie durch die höhere Temperatur, indem der Sauerstoff des oxydirten Alkohols wieder an die Unterschwefelsäure tritt und sie zu Schwefelsäure oxydirt; der Alkohol selbst aber, in Aether und Wasser zerlegt, entweicht.

Diese Theorie setzt voraus: 1) eine Verwandtschaft des Alkohols zum Sauerstoff, welche bedeutend genug seyn muß, ihn der Schwefelsäure zu entziehen, wofür sonst keine Erfahrungen sprechen; 2) ein

Ruhen der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, widrigensfalls sie, anstatt sich mit dem oxydirten Alkohol zu verbinden, ihn vielmehr wegen prädisponirender Verwandtschaft zum Wasser zersetzen müßte; 3) giebt sie die Wirkung der Wärme auf die Weinschwefelsäure ganz willkürlich und mit der Erfahrung in Widerspruch an, da die Weinschwefelsäure bei Erhitzung für sich vielmehr schwefelige Säure und Weinöl liefert.

Duflos's Theorie ist folgende: Wird Alkohol mit Schwefelsäure gemischt, so wirken die Säuren wie das ölbildende Gas auf die Wasserbestandtheile des Alkohols. Die Anziehungen beider halten sich in mittleren Temperaturen das Gleichgewicht; durch Wärmezuführung aber wird die Anziehung der Säure zum Wasser überwiegend, indem die des ölbildenden Gases gleichzeitig abnimmt. Die Säure raubt daher dem ölbildenden Gase die Hälfte des Wassers, mit dem es zum Alkohol verbunden war, wodurch die Anziehung der andern Hälfte Wasser zu dem Gase um so intensiver wird; diese bleibt daher mit dem ölbildenden Gase verbunden und geht mit ihm als Aether über.

Diese Theorie ist insofern mangelhaft, als sie theils die Bildung der Weinschwefelsäure nicht berücksichtigt, theils den Erfahrungen über die Verwandtschaft ebenfalls widerspricht. Nach ihr soll erst durch Wärmezuführung die Anziehung der Säure zum Wasser überwiegend werden, da wir doch sehen, daß sich die verdünnte Schwefelsäure durch Erhitzung auf den concentrirten Zustand zurückführen läßt.

Wir führen endlich noch die Theorie von *van Mons* an (*Trommsdorf's Taschenbuch* 1822. 175). Ihr zufolge tritt der Alkohol in seiner Wechselwirkung mit der Schwefelsäure den (darin als gebildet vorhanden angenommenen) Aether und nicht das Wasser an die Schwefelsäure ab, und so entsteht schwefelsaurer Aether. Dieser wird in der Hitze zum Theil zersetzt, so daß Aether entweicht und der Rückstand Schwefelsäure in Verbindung nur noch mit wenig Aether enthält, der nun nicht weiter unverändert abgeschieden werden kann, sondern bei weiterer Erhitzung, durch Zersetzung, nebst der Schwefelsäure, das Weinöl, schwefeligsaures Gas u. s. w. liefert.

Es erhellt sogleich, daß die Annahme, die Schwefelsäure ziehe aus dem Alkohol vorzugsweise vor dem Wasser den Aether an, durch keine chemische Analogie gerechtfertigt werden kann.

Brom und Iodin.

1. Darstellung des Broms aus der Schönebecker Kochsalz - Mutterlauge,

v o m

Administrator *H e r m a n n.*

Bei der Abscheidung des Broms aus dem Meerwasser und den Kochsalz - Mutterlaugeu mittelst Schwefeläther, nach der *Balard'schen* Methode, kommt dieser Körper ziemlich theuer zu stehen; denn es ist nicht zu vermeiden, daß sich bei dieser Darstellung nicht eine bedeutende Menge Aether und Brom verflüchtige. Ich war deshalb bemüht einen Weg aufzufinden, auf welchem dieser interessante Körper leichter und wohlfeiler dargestellt werden könnte, und es ist mir dies gelungen.

Ich vermische in einer gläsernen Retorte 30 Pfund der hiesigen Kochsalzmutterlauge von 1,36 specifischem Gewicht mit 6 Unzen fein gepulvertem Braunstein, und setze diesem Gemisch 8 Unzen mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnte Schwefelsäure zu. Die Retorte bringe ich in eine Kapelle, füge und kitte eine Vorlage an, welche 8 Unzen in Wasser aufgelöstes Aetzkali enthält, und zwar so, daß die Mündung der Retorte mit der Aetzkalilauge in Berührung kommt. Die Vorlage versehe ich mit einem Sicherheitsrohr, welches mit einem Theil der besagten Aetzkalilauge gesperrt ist. Sobald die Retorte erwärmt wird, wird sie mit schönen rothen

Dämpfen angefüllt, welche sich bei fortgesetzter Destillation mit der vorgeschlagenen Kalilauge verbinden. Wird die Kalilauge abgeraucht, so krystallisirt hieraus ein gemischtes Salz, welches aus bromsaurem und salzsaurem Kali besteht. Wird dieses gemischte Salz mit einer verhältnißmäßigen Menge Braunstein und Schwefelsäure gemischt, so ist das Brom durch Destillation leicht zu scheiden. Ich zweifle übrigens nicht, daß sich das bromsaure und chlorsaure Kali durch Krystallisation trennen lassen werden, welches ich bis dahin noch nicht versucht habe. Sollte das Brom als Arzneimittel oder auf andere Art Anwendung finden, so würde es aus der hiesigen Kochsalz-Mutterlauge in nicht unbedeutender Quantität abgetrennt werden können.

2. *Nachträgliche Bemerkungen über das Brom und Bromkalium,*

vom

Professor Just. Liebig in Gießen.

Es ist mir in den kalten Tagen dieses Februars gelungen das Brom in festem Zustande zu erhalten und dessen Krystallisationspunct zu bestimmen. Bei -25° C. geseht es zu einer harten krystallinischen, im Bruche blätterigen Masse, die an manchen Stellen ein bleigraues, metallisches Ansehen besitzt; selbst bei -12° C. blieb noch ein großer Theil davon fest. Uebrigens ist es ein Irrthum, daß das Bromkalium in Würfeln krystallisirt; vierseitige, starkglänzende Tafeln liefert es stets in seinem reinen Zustande, wie ich es, nach starkem Glühen und mehrmahligen Umkrystallisiren durch sehr gelindes Abrauchen er-

halten. War das Brom nicht ganz rein, so erhält man das Bromkalium mit mehr oder weniger Chlor- und Iodkalium vermenget, von welchen das erstere durch seine Würfelform sich auszeichnet, das andere in Gestalt langer vierseitiger Säulen erscheint *).

Nach der Analyse des Herrn *Mettenheimer* enthalten 1000 Theile der Kreutznacher Mutterlauge 0,837 Theile reines Brom **).

3. Ueber iodige Säure und Iodinoxyd,
vom
Professor Cav. Sementini.

(Aus dem *Giorn. di fisica etc.* Dec. H. T. IX; Bim. 5. S. 387. ff. übersetzt von Fr. W. Schaeigger-Seidel.)

Zuerst erhielt ich die iodige Säure durch inniges Zusammenreiben gleicher Theile von chlorsaurem

*) Herr Professor *Liebig* hatte die Güte mir eine kleine Quantität eines solchen Salzgemenges zu senden, in welchem diese drei Salze in der That schon durch ihre äussere, oben bezeichnete Form sich deutlich genug voneinander unterscheiden liessen, was ihre Trennung durch Auslesen erleichterte. Dies gibt vielleicht einen Weg an die Hand, sich reines Bromkalium in grösserer Menge auf directem und wohlfeilerem Wege zu verschaffen. Uebrigens scheint das Axenverhältniss dieser drei Krystallformen in chemischer Hinsicht zwar auffallend, dennoch ist es wohl nur zufällig; denn sie sind sämtlich tessularisch, was auch ihr optisches Verhalten bestätigt, welches Herr Professor *Marx* zu prüfen die Güte hatte.

Schw.-Sdl.

**) Dieser Reichthum gestattet der Apotheke „*Schmiedes'sche Erben in Kreutznach*“ die Anzeige, dass sie Brom in kleinern und grössern Quantitäten käuflich abzulassen im Stande sey, und zwar $\frac{1}{2}$ Drachme für 1 fl. 12 Xr. Rh.; 1 Drachme für 2 fl.; $\frac{1}{2}$ Unze für 7 fl. und 1 Unze für 11 fl. Die Bestellungen werden portofrei erwartet, Verpackungskosten aber nicht besonders berechnet. Auch hat Herr Professor *Gmelin* in Heidelberg die Reinheit dieses Broms, namentlich von Chlor- und Iodgehalt, öffentlich bescheinigt.

Schw.-Sdl.

Kali und Iodin und nachherige Erhitzung dieses Gemenges in einer Retorte mittelst einer Weingeistlampe. Da aber das chlorsaure Kali nicht immer rein ist, so fiel auch das Ergebniss dieses Verfahrens verschiedenartig aus, und man erhielt eine bald mehr bald minder dicke Flüssigkeit, von mehr oder minder dunkeler Farbe, welche oft mit Iodin überladen war. Diefs bestimmte mich dem chlorsauren Kali so viel Iodin zuzusetzen, bis das fortwährend geriebene Gemenge eine hellgelbe Farbe angenommen hatte. Verfährt man auf diese Weise und erhitzt man dann jene Masse, so zeigen sich zuerst gelbliche Dämpfe, welche sich rasch im Retortenhalse ansammeln und die Lackmustinctur *nicht* röthen; hierauf aber bildet sich, im Verlauf der Operation, eine dicke, ölartige Flüssigkeit, welche die Lackmustinctur röthet und der Luft ausgesetzt, sich vollständig verflüchtigt, nachdem sie anfangs etwas Feuchtigkeit daraus absorbirt hatte. Diese Substanz schmeckt nur wenig sauer, aber sehr stiptisch und unangenehm, und zersetzt sich in Berührung mit Phosphor, Natron und Kalimetall bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwicklung violetter Dämpfe und rasch eintretender Entzündung der bezeichneten Substanzen. Vom Schwefel wird sie aber nur mit Hülfe von Wärme, unter Entweichung violetter Dämpfe, zerlegt.

Bei der so eben beschriebenen Operation trägt sich nun Folgendes zu. Wird das oben genannte Gemenge erhitzt so vereinigen sich die ersten Portionen des Iodins und Sauerstoffes zu einer eigenthümlichen Verbindung, dem *Iodinoxyd*, von dem mir sogleich sprechen werden. Bei fortdauernder Einwirkung von

Hitze auf die nämliche Masse tritt eine grössere Verhältnismenge Sauerstoff an das Iodin, und auf diese Weise bilden sich zwei neue Verbindungen: iodige Säure nämlich, von der so eben gesprochen wurde, als welche schon bei minder hoher Temperatur flüchtig, im Retortenhalse, seiner ganzen Länge nach, und noch weiter vorn im Apparate sich ansammelt; und Iodinsäure, welche im Augenblicke ihrer Bildung gleichzeitig an das Kali des zersetzten chlorsauren Salzes tritt und sich in iodinsaures Kali umwandelt. Aber die Iodinsäure kann sich mit dem Kali nur vereinigen durch Verjagung des Antheils von Chlorin, welches mit demselben in Verbindung stand, da das chlorsaure Kali durch den Verlust seines Sauerstoffs in Chlorkalium übergegangen. Und daher kommt es, daß die letzten Antheile der iodigen Säure mit etwas Chlorin verunreinigt sind.

Diese Beweggründe veranlaßten mich, die iodige Säure lieber nach folgender Methode zu bereiten, bei welcher sie reiner und in größerer Menge gewonnen wird.

Man thut das chlorsaure Kali in eine, am liebsten etwas weithalsige, Retorte und erhitzt dasselbe, bis die darin enthaltene Feuchtigkeit sich vollkommen verflüchtigt hat; dann, und zwar erst, wenn die Sauerstoffgasentwicklung lebhaft, trägt man das Iodin ein, vermittelst eines metallenen Löffels, der bis in den Bauch der Retorte hineinreicht. Iodindämpfe werden sich entwickeln, so wie die Hitze darauf einzuwirken beginnt, und diese werden fast in demselben Augenblicke wieder verschwinden, indem sie sich mit dem Oxygen des chlorsauren Salzes

verbinden, in welchem man ein lebhaftes Aufwallen wahrnimmt bei jeder neuen, mit jenem sich vereinigenden, Portion Iodin. Unmittelbar darauf werden gelbe Dämpfe den Hals der Retorte erfüllen, und wenn diese das Lackmuspapier röthen und man so eine beträchtliche Menge iodiger Säure erhalten hat, beendigt man die Arbeit und sammelt die Säure, indem man in den Hals der Retorte wenige Tropfen Wasser bringt, worin sie sich vollständig auflöst.

Ich habe versucht, die Säure mit den alkalischen Basen zu verbinden, erhielt aber nicht die gewünschten Resultate; denn kaum mit denselben in Berührung gekommen, schlägt sich das Iodin gänzlich daraus nieder. Dieses würde mich nicht befremdet haben, wenn es lediglich bei dem Ammoniak sich ereignete; da aber die nämliche Erscheinung bei Anwendung des reinsten Natrons und Kalis eintrat, so fühlte ich mich zu der Meinung bewogen, die Kraft, welche den Sauerstoff und das Iodin in dieser Säure gebunden hält, sey so schwach, daß sie bei jeder Gelegenheit, in welcher die Säure ihre Thätigkeit entfalten soll, vollständig in ihre Elemente zerfalle.

Iodinoxid: Diese Verbindung entdeckte ich bei Gelegenheit mehrerer Versuche, welche ich anstellte, um den Sauerstoff geradeswegs mit dem Iodin zu vereinigen, ohne Vermittelung des chlorsaurigen Kalis, und zwar lediglich in der Absicht, um jede Zweideutigkeit und jeden scheinbaren Einwurf gegen die wirkliche Existenz dieser Säure zu entfernen. Wir wollen sehen, auf welchem Wege es mir gelungen, das Iodinoxid und selbst die iodige Säure darzustellen. Eine kupferne, etwa 2 Querhände

lange und 8 Linien im Durchmesser haltende, Röhre wurde an zwei Puncten unterstützt; das eine Ende derselben war mit einer Schraube versehen, das andere lief in einer, ungefähr eine Linie weite, Mündung aus. Das letztere war dermaßen gekrümmt, daß es in den Tubulus einer Retorte eingebracht werden konnte, so daß diese in einer angemessenen Neigung verharrte. An der Schraube wurde eine mit Sauerstoffgas gefüllte Blase befestigt. Unter der Röhre, in ihrer ganzen Länge, wurde eine Weingeistlampe aufgestellt von länglicher Gestalt und mit vielen Dochten versehen, durch deren Entzündung die ganze Röhre bis zum Rothglühen erhitzt werden konnte. Zu gleicher Zeit wurde auch eine, unter der Retorte befindliche, Lampe angezündet, damit die Temperatur innerhalb derselben genugsam gesteigert werde zur Erzielung eines glücklichen Erfolgs der Arbeit, da ich die Erfahrung gemacht habe, daß beide Stoffe, das Iodin sowohl als das Sauerstoffgas, eine höhere Temperatur besitzen müssen, wenn sie bei ihrem Zusammentreffen mit einander in Verbindung treten sollen.

Wenn nun Retorte und Röhre fast bis zum Rothglühen erhitzt worden, so drückt ein Gehülfe die Blase stark zusammen und ein anderer trägt gleichzeitig einen Löffel voll Iodin in den Hals der Retorte ein, dicht unter die Mündung der kupfernen Röhre, aus welcher das erhitzte Oxygen mit Heftigkeit hervorströmt. Kaum ist der Löffel mit dem Iodin auf die angeführte Weise und an die bezeichnete Stelle in der Retorte angelangt, so verwandelt es sich in violette Dämpfe, welche den Raum der Retorte erfül-

len, aber bald darauf wieder verschwinden, indem sich der Retortenhals mit einer gelben, durchsichtigen, beinahe starren Substanz überzieht, die bei fortgesetzter Operation dünnflüssiger wird und in Gestalt eines ölartigen Liquidums an den Wänden desselben hinabläuft. Wenn dann veilchenblaue Dämpfe in zu großer Menge vorhanden seyn sollten, so zieht man den Löffel auf einen Augenblick zurück, während man fortfährt, die Blase zusammen zu drücken, bis jene gänzlich verschwunden sind, worauf man nun den Löffel von Neuem, wie vorher, einführt.

Die Substanz, welche man anfänglich bei dieser Operation erhält; ist eben das Iodinoxyd, von welchem ich hier die charakteristischen Eigenschaften angeben will.

Die Consistenz desselben gleicht der eines starren Oeles; der Geschmack ist herbe, widerlich, der Geruch dem der iodigen Säure ähnlich, aber viel schwächer. An freier Luft verflüchtigt es sich gänzlich, ohne auch nur eine Spur zurückzulassen. Es ist sehr leicht löslich im Wasser und im Alkohol, dem es eine schöne ambragelbe Farbe ertheilt. Wenn es im festen Zustande mit einer verbrennlichen und trocknen Substanz in Berührung kommt, so wird es zerlegt und es setzt sich Iodin daraus ab; Phosphor und Kalium entzünden sich mit dem Iodinoxyd. Das Himmelblau des Lackmus wird davon in Smaragdgrün umgeändert, eine Eigenschaft, welche es mit dem Iodin gemein hat, wo sie von mir zuerst bemerkt wurde. Schüttet man in die wässrige Auflösung desselben irgend ein Alkali, so wird diese augenblicklich davon entfärbt, verschieden von dem, was

sich mit der iodigen Säure zuträgt, aus welcher, wie bereits angegeben, das Iodin niedergeschlagen wird. Diese Entfärbung wird hervorgebracht durch die Verbindung des Alkalis mit dem Iodin, welche bei der schwachen Verwandtschaft, die das Oxygen an das Iodin bindet, augenblicklich vor sich geht.

Die angegebenen Resultate erhält man sämmtlich, im strengsten Sinne des Wortes, auch wenn die Blase anstatt mit Sauerstoffgas mit atmosphärischer Luft gefüllt worden war.

Fährt man fort das Sauerstoffgas ausströmen zu lassen, nachdem sich der Hals der Retorte ganz überzogen hat mit der gelben, halbstarren Substanz, dem so eben beschriebenen Iodinoxyd, so wird die Bildung der iodigen Säure ihren Anfang nehmen; diese rinnt allgemach dem Retortenhalse entlang hinab, und wird zur Genüge sich ankündigen durch die Röthung der Lackmustinctur, welche sie hervorbringt. Mit um so gröfserer Leichtigkeit wird die Bildung der iodigen Säure vor sich gehen, wenn man bei fortdauerndem Einströmen des Oxygens, statt des Bauches, den Hals der Retorte erhitzt, um das Iodinoxyd zu erwärmen, welches dann mit jeder neuen Menge des zugeführten Oxygens sich alsbald zur iodigen Säure verbindet.

Endlich erzeugt sich stets Iodinoxyd bei anhaltender Erhitzung von Iodin in verschlossenen Gefäfsen, jedoch so dafs der Luft Zutritt gestattet bleibt. Man wird dieses Resultat erhalten, wenn man Iodin in eine Retorte thut, an welche eine andere hermetisch angekittet worden, während man in die eine dersel-

ben, und am geeignetsten im Halse, ein haarfeines Loch anbringt. Durch Erhitzung des Iodins, einmal ums andere, bald auf dieser, bald auf jener Seite des Apparates, gelangt man nach und nach dahin, es gänzlich in den Oxydzustand überzuführen.

Nachschreiben des Uebersetzers.

Wenn gleich meine am Schlusse des letzten Hefes vom vorigen Jahrgange dieser Zeitschrift ausgesprochene Hoffnung in Hinsicht auf beabsichtigte Wiederholung der *Sementini'schen* Versuche, vor der Hand noch nicht in Erfüllung gehen konnte, so will ich doch nicht unterlassen einige Bemerkungen anzuschließen, welche beim Durchlesen der Abhandlung *Sementini's* sich mir aufdrängten.

Offenbar steht das, was *Sementini* S. 105. über die wahrscheinliche Ursache der Verunreinigung der iodigen Säure mit Chlorin sagt, im Widerspruch mit den entscheidenden Versuchen *H. Davy's*, *Gay-Lussac's* und *Thenard's*, welche Herr Prof. *Ch. G. Gmelin* (in dieser Zeitschrift Bd. VII. N. R. S. 437.) vor einigen Jahren gegen *Sertürner* wieder zur Sprache brachte, und durch neue Versuche wiederholt bestätigte: daß nämlich aus geglüheten, d. h. wasserleeren, salzsauren Salzen, oder vielmehr Chlormetallen, auch durch die stärksten, gleichfalls wasserleeren, Säuren weder Salzsäure noch Chlor sich abscheiden lasse. Wie soll nun die ungleich schwächere Iodinsäure das Chlor von dem Chlorkalium zu trennen vermögen? Und will man auch diese Substanzen als nicht wasserfrei

ansehen, so würde ja, wie bekannt und wie auch jene Versuche es bestätigen, salzsaures und nicht Chlorin - Gas sich entwickeln müssen. Nur der Fall wäre denkbar, daß das Kalium, bei dem gleichzeitig aus dem chlorsauren Kali freiwerdenden Sauerstoff, durch seine Verwandtschaft zur Iodinsäure disponirt würde, sich von Neuem zu oxydiren und zu Gunsten derselben aus seiner Verbindung mit dem Chlorin zu scheiden. Naturgemäßer scheint es jedoch anzunehmen, die Iodinsäure wirke nicht sowohl auf das zer setzte, in Chlorkalium umgewandelte chlorsaure Kali, sondern auf den der Zerlegung entgangenen Antheil dieses Salzes selbst, und die auf diese Weise freige wordene Chlorsäure trete im Momente ihrer Entwicklung ihren Sauerstoff an einen Antheil Iodin ab, während ein anderer mit dem Chlorin sich vereinigt. Nun ist es nicht unwahrscheinlich, daß hierbei sich vorzugsweise wiederum Iodinsäure bilde, und so der nämliche Proceß sich immer von Neuem wiederhole, bis fast alles chlorsaure Kali zerlegt und in iodinsaures umgewandelt worden. Dazu kommt, daß das iodinsäure Kali in höherer Temperatur eine ähnliche Um wandelung erleidet, wie das chlorsaure Kali, ebenso wie dieses Sauerstoff ausgiebt, (Vgl. *Pleisch's* Untersuchung des Salzrückstandes in der Retorte Jahrb. 1825. II. S. 6.) — ein Umstand, welcher durch das überwiegende Verhältniß des Sauerstoffes zum Iodin dazu beitragen muß, die Bildung der Iodinsäure, sobald dieselbe nur einmal eingeleitet, im Verlaufe der Operation von Minute zu Minute mehr und mehr zu begünstigen.

So läßt sich *Wöhler's* (bereits im 1. Hefte des

vor. Bandes S. 128. erwähnte) Erfahrung genügend erklären, welche ihn veranlafste, die nach *Sementini's* Methode bereitete iodige Säure nur für ein mit Iodin überladenes Chloriod anzusehen; obgleich nicht in Abrede zu stellen ist, dafs die Ausscheidung von Iodin ganz füglich theilweise von der Zersetzung der iodigen Säure abgeleitet werden kann, wenn wir das von *Sementini* und *Pleischl* angegebene Verhalten derselben zu den Alkalien berücksichtigen. Und selbst wenn *Wöhler* die Analyse der mit Chlor verunreinigten iodigen Säure quantitativ angestellt hätte, konnte leicht der Fall eintreten, dafs die Resultate genau mit seiner Ansicht übereinstimmten, da ein Theil des Iodins aus der iodigen Säure ohne Zweifel eine ähnliche Veränderung erleidet, wie das Iodin des Chloriods; (nämlich in Iodinsäure sich umwandelt) wenn beide mit wässerigen Alkalien in Berührung kommen.

Pleischl's Ansicht (a. a. O. S. 15.), der zufolge das Iodin in diesem Falle nicht vollständig, sondern nur zum Theil sich niederschlägt aus der iodigen Säure, indem diese durch die Alkalien disponirt wird, theilweise, auf eigene Kosten, in Iodinsäure sich umzuwandeln, ist unstreitig die richtigere und *Sementini's* S. 106. gegebene mysteriöse Erklärungsweise sicher unzulässig. Warum unterliefs er es, durch einen einfachen Versuch sich zu überzeugen, ob wirklich keine Iodinsäure sich hiebei gebildet und das ganze Iodin der iodigen Säure ausgeschieden worden? Und wohin sollte der Sauerstoff derselben gerathen seyn, da weder *Sementini* noch *Pleischl* einer Gasentwicklung während dieser Ausscheidung gedenkt?

Auch die Erklärung, welche *Sementini* von der

raschen Entfärbung des Iodinoxyds durch Alkalien S. 109. giebt, ist sicher unrichtig. Was bewegt ihn hier, Scheidung des Sauerstoffs vom Iodin anzunehmen? und woher dann die Verschiedenheit im Verhalten der iodigen Säure und des Iodinoxyds? Ist es nicht wahrscheinlicher, daß es, ähnlich wie das Iodin, nur, was wohl zu bemerken, rascher und schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Iodinsäure und Hydroiodinsäure sich umwandelt durch Zerlegung von Wasser; oder nach *Berzelius*, daß es mit den Alkalien, durch theilweise Reduction derselben, Iodmetalle und gleichzeitig hydroiodinsäure Salze darstellt?

Nicht besser steht es mit der S. 108. von *Sementini* für sich in Anspruch genommenen Entdeckung, daß nämlich er zuerst die grüne Färbung der Lackmustinctur durch Iodin bemerkt habe. Ohne Zweifel entging diese Erfahrung auch jenen berühmten Chemikern nicht, denen wir bald nach der Entdeckung des Iodins eine so vollständige und genaue Kenntniß desselben verdanken; aber sehr wahrscheinlich hielten sie diese Entdeckung, auf welche *Sementini* ein besonderes Gewicht zu legen scheint, für eben so neu und wichtig, als daß aus Mischung von Blau und Gelb Grün entstehet. Und bekanntlich dauert dieses indifferente Verhalten nur eine Zeit lang, da das Iodin eben so farbenzerstörend wirkt wie das Chlorin, nur weniger intensiv und nicht so augenblicklich. Auch die iodige Säure wirkt mit der Zeit entfärbend, wie *Pleischl* anmerkte (a. a. O. S. 10.).

Dies genüge, bis *Sementini's* Versuche auch von anderen Chemikern wiederholt, bestätigt oder berichtigt seyn werden. Beiläufig nur sey noch erwähnt, daß *Sementini* am Schlusse seiner Abhandlung einige Bemerkungen über Entzündlichkeit des Natriums beibringt, die um so mehr da sie für deutsche Chemiker nicht eben viel Neues enthalten, als nicht zur Sache gehörig, hier hinweggelassen und zweckmäßiger an einer an-

dern, passender Stelle (Jahrb. 1826. III. S. 467.) berührt wurden. Angemessener möchte es seyn, folgende interessante Bemerkungen über das Verhalten des Iodins zum Calomel an dieser Stelle anzuschließen, welche, nicht bloß für den Chemiker, als Beitrag zur Geschichte des Iodins, sondern auch für den Arzt und Pharmaceuten von Belange sind, als nicht unwichtige Beiträge zur medicinischen Chemie.

Mehrmals fühlten nämlich französische Aerzte durch therapeutische Indicationen sich veranlaßt, Iodin in Verbindung mit Calomel in Salbenform zu verordnen. Bei der Mischung beider Körper zeigten sich aber einige auffallende Erscheinungen, welche die Herren *Planche* und *Soubeiran* einer genauern Prüfung unterworfen haben. Wir geben hier einen kurzen, aber vollständigen, Auszug ihrer darüber angestellten Versuche und mitgetheilten Erfahrungen. (*Journ. de Pharmacie etc.* Dec. 1826. S. 652.)

Werden gleiche Theile möglichst trocknes Iodin und durch Sublimation dargestelltes, von ätzendem Sublimat ganz freies, versüßtes Quecksilber auf einem Reibsteine trocken mit einander gerieben, so nehmen diese Substanzen eine rothe Farbe an, die noch um Vieles lebhafter wird, wenn man die Masse mit etwas Wasser befeuchtet. Verdünnt man diese nach einiger Zeit mit 100 Theilen destillirten Wassers, so läßt sie auf dem Filter einen schön roth gefärbten Rückstand, welcher die Aussüßwasser durch seinen freien Iodingehalt färbt, zurück. Es verflüchtigt sich dieses freie Iodin in violetten Dämpfen, wenn der mit Wasser angerührte Rückstand bis zum Sieden erhitzt wird, worauf dann die Flüssigkeit farblos durch das Filter hindurch geht. Von kochendem Alkohol wird er vollständig gelöst; schon beim Erkalten und ebenso beim Verdunsten des Alkohols scheiden sich gelbe, im getrockneten Zustande aber schön rothgefärbte, Krystalle von Doppelt-Iodin-Quecksilber aus.

Das erste, vor dem Aussüßen erhaltene, gleichfalls von freiem, schon durch den Geruch erkennbaren, Iodin gebräunte Filtrat entfärbt sich zwar auch, wenn es bis zum Siedpuncte erhitzt wird, nach wenigen Minuten, aber ohne Entwicklung von Iodindämpfen, und die vorher das Lackmuspapier kaum röthende Flüssigkeit zeigt nun starksaure Reaction. Bis zu einem gewissen Grade concentrirt, schieden sich deutliche, stets mit etwas Iodinequecksilber vermengte, Krystalle von ätzendem Quecksilbersublimat aus. Daher die röthliche Färbung des Niederschlages, welchen Ammoniak in dieser Flüssigkeit hervorbrachte; und ging man bei dem Eintröpfeln des Ammoniaks vorsichtig genug zu Werke, so daß nur wenig auf einmal, und ohne dabei die Flüssigkeit sehr zu erschüttern, hineingebracht wurde; so ließen sich deutlich zwei verschiedene Niederschläge unterscheiden, vom weißem salzsauren Ammoniak-Quecksilber und rothem Iodinequecksilber.

Als nachher die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge zur Trockene verdunstet ward, fällte sich gegen das Ende der Operation der innere Raum der Phiole mit veilchenblauen Iodindämpfen an, und im Rückstande blieb ein Gemenge von Quecksilbersublimat mit etwas Iodinequecksilber. Hieraus geht hervor, daß das Wasser aus der zusammengeriebenen Masse Doppelt-Chlorin-Quecksilber und vermöge dessen, etwas Doppelt-Iodin-Quecksilber aufgenommen hatte, außerdem aber mit Iodin angeschwängert worden war, welches beim Erhitzen, durch Zersetzung des Wassers, in Iodin- und Hydroiodinsäure übergegangen. Daher die saure Reaction der vorher indifferenten Flüssigkeit. Bei der Concentration derselben aber zersetzen sich die kurz zuvor gebildeten Säuren gegenseitig wiederum, und das freigewordene Iodin steigt in veilchenblauen Dämpfen auf. Kurz es geht aus diesen Thatsachen hervor,

dafs, wenn versüßtes Quecksilber mit einem Ueberschufs von Iodin gemengt wird, die Base zwischen beiden elektronegativen Körper sich dergestalt vertheilt, dafs zu gleicher Zeit Doppelt-Iodin- und Doppelt-Iodin-Quecksilber sich bildet.

Diese Versuche wurden mehreremal unter zweckmäßigen Abänderungen wiederholt. Insbesondere kam es darauf an, zu wissen, wie die Ergebnisse ausfallen, wenn man den Calomel im Ueberschufs mit Iodin in Berührung bringt. Zu dem Ende wurden beide Substanzen in dem Verhältnifs von 5:1 mit einander vermischt und wie oben behandelt. Die Masse röhete sich hierbei minder lebhaft; das damit gerührte Wasser lief sogleich farblos durch das Filter und verhielt sich wie eine Lösung von Quecksilbersublimat und Iodinequecksilber. Der auf dem Filter zurückgebliebene röhliche Rückstand wurde beim Kochen mit Alkohol gelb und löste sich bei mehrmals wiederholter Operation nach und nach fast ganz; bis auf einige Spuren von unverändertem Calomel. Beim Erkalten schieden sich krystallinische Theilchen von Doppelt-Iodin-Quecksilber aus der geistigen Flüssigkeit ab; beim Verdunsten aber schossen etwas gröfsere, grünlichgelbe, beim Trocknen sich nicht verändernde, Krystallblättchen von einfachem Iodinequecksilber an, von welchen nur die erste Portionen durch geringe Beimengung von Doppelt-Iodinequecksilber etwas röhlich gefärbt erschienen. *)

Auch hier hatte sich also Sublimat, der geringern Menge Iodin entsprechend aber, zum grölsten Theil wenigstens, nur einfaches Iodinequecksilber ge-

*) Es ist demnach ein Irrthum, wenn Colin angiebt, (vergl. diese Zeitschr. Alt. R. Bd. XIII. S. 140.) das einfache gelbe Iodinequecksilber löse sich nicht im Alkohol — es gilt dies blofs für kalten. Ich hebe dies hier besonders deswegen hervor, weil jene irrige Angabe in mehrere, selbst neuere und übrigens ausgezeichnete, chemische Compendien übergegangen ist. (Vergl. unter andern Scholz, Lehrbuch der Chemie Bd. I. S. 667.)

bildet; stets findet sich diesem nämlich eine größere oder geringere Menge vom Doppelt-Iodinequecksilber beigemischt, selbst wenn der Calomel in noch größerem Verhältniß zum Iodin angewandt und das letztere nach und nach, in kleinen Portionen, hinzugesetzt wird. Auf solche Weise wurden 12 Grammen Calomel mit 2 Gr. Iodin vermischt und übrigens wie angegeben behandelt. Es ergab sich hierbei, daß dennoch Doppelt-Iodinequecksilber gebildet worden, obgleich die Mengen der erzeugten einfachen Verbindung und des rückständigen Calomels größer waren, als im vorerwähnten Versuche.

Die Bildung des Doppelt-Iodinequecksilbers unter solchen Umständen erklären die französischen Chemiker daraus, daß es nicht wohl möglich sey, beide Substanzen so mit einander zu vermischen, daß nicht hier und da das Iodin in einem solchen Verhältniß auf den Calomel wirke, welches die Entstehung des Doppelt-Iodids begünstigt. Ist dieses einmal entstanden, so vermag auch der größte Ueberschuß von Calomel, weder in trockenem Zustande, noch in Verbindung mit Wasser, nicht darauf einzuwirken, und es in einfaches Quecksilberiodid zurückzuführen, wovon sich die Verfasser durch eigens angestellte Versuche überzeugten. Unstreitig wird das in Rede stehende Verhalten auch noch besonders dadurch gefördert, daß das Iodin vorzugsweise Neigung besitzt, sich in doppelten stöchiometrischen Verhältnissen mit dem Quecksilber zu verbinden, wofür mehrere Erscheinungen sprechen, deren Anführung hier zu weit führen würde *). Obgleich man bei diesem Proceß kaum Grund hat, an Gasentwicklung zu denken, so fühlten sich die Verfasser doch veranlaßt, prüfende Versuche auch in dieser Hinsicht anzustellen, weil sie in dem feuchten Gemenge, während es sich noch auf dem Reibsteine befand, kleine Erhöhungen bemerkten, wie von einer entweichenden, elastischen

*) Vergl. diese Zeitschrift ält. R. Bd. XIII. S. 401. und 402.

Flüssigkeit emporgetrieben. Das Resultat war, wie zu erwarten, es finde keine Gasentwicklung Statt.

Noch versuchten die französischen Chemiker das angemessenste Verhältniß beider Körper, des Calomels und Iodins, zu ihrer vollständigen gegenseitigen Zersetzung, durch Versuche zu ermitteln. Auf Bestimmungen von großer Schärfe kam es ihnen für ihren Zweck nicht an; auch hielten sie diese für nicht von besonderem praktischen Nutzen, da Iodin und Calomel der Officinen nicht leicht den nämlichen Grad der Trockenheit besitzen. Ein Theil Iodin und anderthalb Theile sublimirter Calomel schien ihnen das geeignetste Verhältniß zur vollkommenen Zersetzung des letztern, *) wobei ein Gemisch von ätzendem Quecksilbersublimat und Doppelt-Iodinquecksilber entsteht. Nimmt man mehr Iodin, so bleibt der Ueberschuß unverändert beigemischt; nimmt man weniger, so erzeugt sich noch eine entsprechende größere oder geringere Menge einfaches Iodinquecksilber, und es bleibt mehr oder weniger Calomel unzersetzt. Die Art, wie man beide Substanzen mischt, ist im letztern Falle, wie bereits oben angegeben, nicht ohne Einfluß auf die Zersetzung. So thut die vorherige Zertheilung des Iodins in fetten Substanzen der Einwirkung desselben auf den Calomel einigen Abbruch, obgleich sie dieselbe nicht ganz verhindert. Wird gelbe Iodinsalbe (48 Th. Fett und 1 Iodin) mit Calomel ($\frac{1}{2}$ Th.) lebhaft zusammenrührt, so wird sie sehr weiß, bald aber nimmt sie einen röthlichen Schein an, der endlich in Rosenfarbe übergeht, die sich nicht weiter ändert. Kalter Aether löst diese Salbe auf, unter Rücklassung des größten Theiles vom Calomel im unzersetzten Zustande.

*) Wären beide Substanzen vollkommen trocken, bemerken die französischen Chemiker, so würde die Theorie 1 Th. Iodin auf 1,88 Th. Calomel als passendes Verhältniß angeben; der erzeugte Aetzsublimat und das Doppelt-Iodinquecksilber würden dann im Verhältniß von 1:1,66 vorhanden seyn.

Am Schlusse werden noch ähnliche Zersetzungen des, dem einfachen Blei- und Quecksilberpflaster beigemischten, hydroiodinsäuren Kalis angeführt. Dem erstern Fall beobachtete *Lecanu*. Das Bleipflaster wurde augenblicklich gelb von gebildetem Iodblei. Des andern Falles erinnert sich *Boullay*; ob schon aus dem, was er davon erzählt, eine solche Zersetzung nicht wohl mit Sicherheit geschlossen werden kann. *Boullay* bemerkt übrigens, daß in diesen Fällen eine Zersetzung des hydroiodinsäuren Salzes vorhergehen müsse, welche theils durch die im Pflaster enthaltenen Harze und Fettsäuren, theils durch die unter dem aufgelegten Pflaster angesammelte Transpirationsfeuchtigkeit bewirkt werden könne. Er erklärt sich für das Letztere, übersieht aber hierbei, daß bei *Lecanu* die Zersetzung schon während der Mischung eintrat.

Einen andern Beitrag zur chemischen Geschichte des Iodins (der jedoch eine viel weiter greifende Bedeutung hat) liefert *Boullay* in einer vorläufigen brieflichen Nachricht, welche am 11. Dec. 1826 der Pariser Academie vorgelegt und in dem Decemberhefte des *Journ. de Pharm.* S. 638. öffentlich mitgetheilt wurde. Wir geben sie hier in treuer Uebersetzung.

„In der letzten Abhandlung, welche Herr *Berzelius* unlängst publicirt hat, *) macht er zwischen Schwefel, Sauerstoff und den andern negativen Körpern einen Unterschied, welcher sich darauf gründet, daß diese erstern das Vermögen besitzen sollen, durch Verbindung mit den Metallen, Basen und Säuren hervorzubringen. Käme diese Eigenschaft einigen Körpern ausschließlich zu, so würden diejenigen, welche damit begabt sind, sicherlich auf eine scharf unterschiedene Weise dadurch charakterisirt

*) Die so wichtige Abhandlung über die Schwefelsalze, welche aus den Schwed. akad. Verhandl. 1825 u. 1826 in *Poggendorf's Ann.* Bd. VI. S. 425 ff. in getreuer Uebersetzung ausführlich mitgetheilt worden.

werden. Dem ist aber nicht also, wenigstens was das Chlorin, das Iodin und das Fluorin anlangt. Die Neigung der Fluorinverbindungen, sich unter einander zu verbinden, ist bekannt genug. Durch Versuche, welche unter den Augen und dem rathenden Beistande des Herrn *Dumas* angestellt wurden, habe ich mich davon überzeugt, daß die Iodin- und Chlorinverbindungen gleichfalls Zusammensetzungen erzeugen, die zwar wenig beständig sind, aber demohnerachtet sehr bestimmt ausgesprochene, charakteristische Merkmale besitzen. Als Proben lege ich in dem Bureau der Akademie Verbindungen von

Iodin -

Quecksilber
Blei
Silber

 mit Iodin - Kalium

nieder. Diese Zusammensetzungen und viele andere analoge von Iodinverbindungen negativer Metallen mit solchen positiver, besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren, wenn die Lösungen concentrirt sind, aber sie werden durch Hinzufügung von Wasser rasch wieder zerlegt und das unlösliche Iodid schlägt sich nieder. Dieselben negativen Iodinverbindungen sind auch fähig, sich unter gewissen Bedingungen mit den Alkalichloriden zu verbinden; aber diese Verbindungen sind noch weniger beständig. Als Beispiele führe ich die Verbindungen der Silber-, Antimon- und Kupferiodide mit den Alkalichloriden an.“

„Ich bin mit der Analyse dieser zahlreichen und sehr verschiedenartigen Zusammensetzungen beschäftigt, und suche überhaupt durch vielfältige Versuche die Charakteristik dieser neuen Basen und Säuren festzustellen, in Bezug auf die Grenzen, innerhalb welcher ihre Gegenwirkung sich beschränkt zeigt. Viele auf die Doppel-Cyanverbindungen und auf die Fluorinverbindungen bezügliche Thatsachen werden ihre Stelle in dieser Abhandlung finden, welche, späterhin der Akademie zur Prüfung vorzulegen, ich die Absicht habe.“

W ä r m e.

1. Meteorologische Notizen, insbesondere über Bestimmung mittlerer Temperaturen.

v o m

Professor *Schübler* in Tübingen.

(Aus einem Schreiben des Herrn Verfassers an dem Professor *Schweigger* vom 20. Febr. 1827.)

Der Winter hat sich bei uns mit gewöhnlicher Strenge eingestellt; bis gegen die Mitte des Januars hatten wir nur unbedeutende Kälte, den 11. Januar zwischen 6 — 8 Uhr Abends brachen in den obern Neckargegenden bei Schweningen am Ursprung des Neckars und an der alten Donau Gewitter aus, welche an mehreren Orten, unter Sturm und Schneegestöber, einschlugen. Die stürmischen West- und Südwestwinde, welche an den Küsten Hollands den 15. bis 17. so vielen Schaden anrichteten, brachten uns vielen Schnee, und seither besitzen wir größtentheils trockene Winterkälte abwechselnd mit Schnee, welche den 17. und 18. Februar, nach einem aufs Neue gefallenen Schnee, zu einer in unsern Gegenden ungewöhnlichen Höhe stieg. Den 17. Febr. stand das Reaum. Thermometer in dem an die Stadt angrenzenden botanischen Garten $23\frac{3}{4}$ und den 18. Febr. selbst $25\frac{1}{2}$ Grade unter dem Eispunkt; auch Mittags erhöhte sich die Temperatur, bei völlig heiterem Himmel, nicht über $12\frac{1}{2}$ und 13 Grade.

Da wir selten in unseren Gegenden Gelegenheit haben, die stündlichen Veränderungen der Temperatur bei so hohen Kälte-Graden zu beobachten, und die Kälte, bei völlig heiterem Himmel, ruhiger Luft und nur wenig sich veränderndem Barometer, welches 1 — 2 Linien über seiner mittlern Höhe stand,

eintrat, so zeichnete ich die Temperatur an diesen 2 Tagen von Stunde zu Stunde auf; einzelne mir dazwischen fehlende Beobachtungen, so wie mehrere Stunden der Nacht, suchte ich durch Interpolation, und berechnete nun, nach den von Schouw und Kämtz aufgestellten Sätzen (s. dies. Jahrb. 1826: II. 385. u. III. 1.) die mittlere Temperatur dieser Tage. Ich erhielt folgende Resultate:

Mittlere Temperaturen.	den 17ten Febr.	den 18ten Febr.
Wahres Mittel aus 24 Beobachtungen	17,98° R.	18,12° R.
Mittel aus dem täglichen Maximum und Minimum " " " "	17,60 —	17,90 —
Dieses Mittel auf wahre Media reducirt " " " " " "	17,68 —	17,99 —
Mittel aus 8: Morgens 7, Abends 2 und 9 Uhr angest. Beobachtungen	17,66 —	17,75 —
Dieses Mittel auf wahre Media reducirt " " " " " "	17,80 —	17,92 —
Mittel aus 8: Morgens 6, Abends 2 u. 10 Uhr angest. Beobachtungen	17,86 —	17,88 —
Dieses Mittel auf wahre Media reducirt " " " " " "	17,93 —	17,92 —

Wir ersehen hieraus, daß die von diesen Naturforschern vorgeschlagenen Methoden, die wahre mittlere Temperatur zu berechnen, in unseren geographischen Breiten, auch bei sehr hohen Kältegraden anwendbar sind, ob sie gleich größtentheils aus mittleren Temperaturen, bedeutend über dem Eispunkt, abgeleitet wurden; wenigstens läßt sich aus bloß zweitägigen Beobachtungen keine größere Uebereinstimmung erwarten. — Die Reduction der Medien nahm ich nach *Chiminello's* in Padua stündlich angestellten Beobachtungen vor, wobei ich die Gröfse der Correctionen nach dem Verhältniß des Unterschieds der täglichen Temperaturextreme abänderte. Der Unterschied der täglichen Temperaturextreme war den 17. Febr. 8,2° R. In Padua beträgt dieser Unterschied im Mittel im Febr. 3,23° R.; ich vergrößerte

daher die Correctionen im Verhältniß von 3,23:8,2. Auch in der wärmern Jahreszeit finde ich die, von Schouw aus Chiminello's Beobachtungen abgeleiteten, Correctionen für unsere Gegenden nicht zu groß, an heitern Tagen vielmehr zu klein, und auf jedem Fall dem Temperaturgang unserer Gegenden entsprechender, als die Correctionen, welche man aus den Beobachtungen zu Leith in England (unter 55° 58' nördlicher Breite) erhalten würde, wo die täglichen und jährlichen Temperatur-Unterschiede weit geringer sind. Es dürfte dieses für die meisten Gegenden der von Weltmeeren entfernten Theile Deutschlands der Fall seyn. Vergleicht man die mittlere Temperatur der 4 Wintermonate Dec., Jan., Febr. und März und der 4 Sommermonate Juni, Juli, August und Sept.: so beträgt die Temperatur-Differenz zwischen Sommer und Winter

für Leith = 7,65° R
für Padua = 13,80° „.

Ich finde diese Temperatur-Differenz

für Stuttgart = 12,57° „
für Regensburg = 13,74° „
für Berlin = 14,63° „

für diese 3 Gegenden im Mittel = 13,64° R.

Die Größe der Temperaturveränderungen scheint daher in den meisten Gegenden Deutschlands dem Temperaturgang in Padua weit ähnlicher als dem in Leith zu seyn.

Vergleichungen der mittleren Temperaturen verschiedener Gegenden sollten aber wo möglich immer solche Beobachtungen zu Grunde gelegt werden, welche nahe hin in gleicher Höhe über der Fläche der Thäler oder Ebenen angestellt wurden, und es sollte nie versäumt werden, den Resultaten der mittleren Temperaturen beizufügen, in welcher Höhe über dem Boden sie angestellt wurden. — Im botanischen Garten zu Stuttgart welcher wie der hiesige in einem Seitenthal des Neckar 258 Par. Schuhe tie-

fer als der botanische Garten zu Tübingen liegt, ist die Temperatur nicht nur Mittags, sondern auch in der Frühe gewöhnlich höher als hier. Das Stuttgarter Thal hat im Mittel überhaupt, seiner tiefern Lage entsprechend, eine höhere mittlere Temperatur, demobachtet siakt in dieser im Ganzen milderen Gegend die Temperatur in der Nacht oft tiefer als auf der Höhe des hiesigen Observatoriums, welches 433 Par. Schuhe höher liegt. Auch an diesen kalten Tagen des Februars sank sie daselbst um $1,3^{\circ}$ R. tiefer, als auf dem hiesigen Observatorium, sank jedoch um $1,2^{\circ}$ Grad weniger tief als im Garten zu Tübingen.

Sie war im bot. Garten zu Stuttgart, 750 Par.

Schuhe über dem Meer, . . . = -24° R,

Dessgleichen im bot. Garten zu Tübingen,

1008 Par. Schuhe über dem Meer, . . . = $-25,2^{\circ}$ »

Dessgleichen auf dem Observatorium zu Tü-

bingen, 1183 Par. Schuhe über dem Meer, . . . = $-22,7^{\circ}$ »

Ich erwähne hier diesen Umstand, weil er bei genauen Temperaturbestimmungen nicht genug berücksichtigt werden kann, vorzüglich, wenn diese zu näheren Berechnungen der mittlern Temperatur von Gegenden, so wie zu barometrischen Höhebestimmungen benützt werden sollen. Auch bei dieser trockenen Kälte, wobei das Erdreich auf den Höhen und in den Thälern längst gleichförmig mit Schnee bedeckt war, zeigte sich die bedeutendste Temperaturerniedrigung in den Thälern. Auf Anhöhen von 80 — 100 — 200 Schuhen war die Temperatur einige Grade milder, diese Temperaturverschiedenheiten finden nicht etwa blos an einzelnen Tagen, sondern auch in den übrigen Jahrszeiten Statt; am größten sind sie gewöhnlich bei heiterem Himmel, wie ich mich durch wiederholte Beobachtungen davon überzeugte, sie sind auch auf Berechnung der täglichen und jährlichen Mittel von Einfluss. Ich finde häufig zwischen der Temperatur des im Thal liegenden botanischen Gartens und meiner auf dem benachbarten

Schlofsberg, 112 Par. Schuhe höher; übrigens frei liegenden Wohnung, Morgens bei Sonnenaufgang Temperaturverschiedenheiten von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Graden R., um welche die Temperatur im Garten tiefer sinkt, während sich die Temperatur zur Zeit der größten Wärme des Tages, Nachmittags, im Thal in geringerem Verhältniß erhöht, so daß sich diese Temperatur-extreme nicht ausgleichen. Noch in höherem Grad zeigt sich dieses, wenn ich die auf dem hiesigen Observatorium; welches noch 64 Par. Schuhe höher oder 175 Par. Schuhe über dem Thal liegt, gleichzeitig von H. Prof. v. Bohnenberger angestellten Beobachtungen damit vergleiche. Berechne ich die mittlere tägliche und jährliche Temperaturen für die Fläche des Thals, so finde ich diese wirklich etwas geringer als für die Höhe meiner Wohnung oder die Höhe des Observatoriums. Den 17 ten Febr. war die mittlere Temperatur im botanischen Garten, aus dem täglichen Maximum und Minimum ohne Reduction berechnet, *) = $-18,75$; das Mittel aus den 3 Beobachtungen, Morgens 7 und Abends 2 und 9 Uhr war = $-19,5$; den 18 ten Febr. war das Mittel aus dem Maximum und Minimum = $-18,87^{\circ}$; aus den 3 Beobachtungen um 7, 2 und 9 Uhr = $-19,33^{\circ}$: auf jeden Fall also bedeutend geringer als in der Höhe meiner Wohnung. — Auch aus Pictets Versuchen (siehe dessen Abhandlung über das Feuer, Tübingen 1790 bei Cotta und *Biblioth. universelle* Aug. 1817 pag. 302) folgt, daß sich diese Temperaturverschiedenheiten nicht ganz ausgleichen. Nach seinen Beobachtungen zeigten 2 Thermometer, wovon das eine 5, das andere 75 Schuhe über dem Boden hing, erst 2 — $2\frac{1}{2}$ Stunden nach Sonnenaufgang eine gleiche Temperatur; Mittags stieg das Thermometer in der Tie-

*) Der Thermometer, an welchem die Beobachtungen angestellt worden, war 5 Schuhe über der Oberfläche des Thals aufgehängt.

te bis auf 2 Grade höher; einige Zeit vor Sonnenuntergang erreichten wieder beide Thermometer den gleichen Stand, worauf die ganze Nacht hindurch das Thermometer in der Tiefe um 2 Grade tiefer blieb und oft gegen das Ende der Dämmerung noch tiefer sank. Nehmen wir als mittlere Tageslänge 12 Stunden, so zeigt das tiefere Thermometer gegen 14 Stunden lang eine geringere Temperatur, während es höchstens 10 Stunden lang höher steht, als das obere, woraus gleichfalls für das tiefere Thermometer im Mittel eine geringere mittlere Temperatur hervorgeht.

Im Mittel war an den beiden Tagen (vom 17. und 18. Febr.) die Temperatur

im Garten bei Sonnenaufgang	24,5°	Abends 2 Uhr	18,14° R.
in der Höhe meiner Wohnung	22,25°	» 2 »	18,35° R.

Die mittlere tägliche Temperaturveränderung betrug daher in der Tiefe 11,36° R., in der Höhe 9,0° R. — Ich finde, daß sich diese täglichen Temperaturverschiedenheiten der Extreme in der wärmern Jahreszeit besser, als in der kältern ausgleichen, was sich aus *Pictets* Versuchen erwarten läßt, wenn wir die verschiedene Tageslänge berücksichtigen.

In der Größe der Kälte und Menge des Schnees scheint sich dieser Winter am meisten dem Winter von 1788—1789 (von 2.19 Jahren) zu nähern, auch damals stieg die Kälte in unseren Gegenden, in Stuttgart auf $28\frac{1}{4}$, im Breisgau bei Mühlheim auf $28\frac{1}{2}$, in Tübingen auf $22\frac{1}{2}$ ° R.; seit diesem Jahr hatten wir keine so hohe Kälte mehr.

2. Nachschreiben des Dr. L. F. Kämtz.

Es sey mir erlaubt zu den obigen Bemerkungen des Herrn Prof. *Schübler* einige Worte hinzuzusetzen. Daß die Größe der Correction, welche zur Erhaltung der mittleren Temperatur nöthig ist, in Deutschland weit einfacher durch die Beobachtungen in Pa-

dua, als durch die in Leith angestellten, gefunden werden kann, ist sehr einleuchtend, da der Gang des Thermometers schon eine große Aehnlichkeit mit dem fast einem Continentsklima zugehörigen Padua hat, während Leith ein ausgezeichnetes Seeklima besitzt. Bei den meisten Orten in Deutschland geben die von *Chiminello* beobachteten Thermometerstände die Correction unmittelbar so, daß man gar nicht nöthig hat, dieselben zu ändern, wie dieses aus den von Herra Prof. *Schübler* gegebenen Temperaturdifferenzen für Stuttgart, Regensburg und Berlin hervorgeht. Will man dagegen die noch in *Chiminello's* Tafeln enthaltenen kleinen Fehler fortzuschaffen, so ist es zweckmäßiger, auch die Beobachtungen in Leith anzuwenden; ich wenigstens thue dieses gewöhnlich, wenn es mir darauf ankommt; die mittlere Temperatur eines Ortes scharf zu bestimmen. Ich reducire deshalb die in Padua gefundenen Correctionen durch Division mit 1,7 auf die zu Leith nöthigen, und suche alsdann den für jeden Ort erforderlichen Coefficienten auf, um die von dem Mittel aus den Beobachtungen dieses Ortes zu subtrahirende, oder zu denselben zu addirende Größe zu finden.

Bei Bestimmung dieses Coefficienten kommt, wie ich in diesem Jahrb. 1826. III. S. 26. gesagt habe, zunächst alles darauf an, das Mittel zwischen den täglichen Temperaturextremen aufzusuchen; ist dieses bekannt, so soll man die zu Leith oder Padua gefundene Größe mit der Verhältniszahl der an beiden Orten erhaltenen Unterschiede zwischen den Extremen multipliciren. Da jedoch das Minimum von den älteren Meteorologen selten beobachtet worden ist, diese Methode also nur in wenigen Fällen angewandt werden kann, so gab ich ein anderes Verfahren an, indem ich glaubte, daß man den Unterschied zwischen den Temperaturen des Sommers und Winters sehr zweckmäßig dazu gebrauchen könne.

Indessen ist dieser Weg, den Coëfficienten zu bestimmen, weniger richtig. Die Untersuchungen von *Six* und *Pictet*, so wie mehrere andere, überzeugten mich schon vor längerer Zeit, daß dieses Verfahren nur dann anwendbar sey, wenn alle Thermometer eine gleiche Höhe haben und alle unter gleichen Umständen aufgehängt sind. Herr Prof. *Schübler* führt mehrere hierher gehörige Thatsachen an. Selbst an demselben Orte bewirkt ein Höhenunterschied von mehreren Füssen eine bedeutende Differenz in den Thermometerständen in einzelnen Tagesstunden, während die mittleren täglichen Temperaturen sehr nahe gleich sind. Ich will hier nur an einen von *Schauv* (Pflanzengeogr. S. 74.) erzählten Fall erinnern, welcher zeigt, wie wichtig die Aufhängungsart des Thermometers bei diesen Untersuchungen ist. Nach den Beobachtungen des Professors *Piazzini* auf der Sternwarte zu Pisa ist der mittlere jährliche Unterschied zwischen den Beobachtungen beim Aufgange der Sonne und 2 Uhr Abends $4^{\circ}, 35$ C., während *Tilli* im botanischen Garten neben dem Observatorium zwischen den um 8 Uhr Morgens und 2 Uhr Abends angestellten Beobachtungen eine Differenz von $6^{\circ}, 91$ C. fand. Da offenbar die mittleren Temperaturen der Jahreszeiten sehr nahe gleich seyn werden: so zeigt dieses Beispiel sehr deutlich die Unrichtigkeit der von mir gegebenen Methode die Beobachtungen zu corrigiren. Ich glaube dagegen, daß folgendes Verfahren zur Bestimmung der Correction sicherer ist.

Vergleichen wir die wenigen vorhandenen Kurven für den Gang der täglichen Temperatur an verschiedenen Orten, so zeigt sich zwischen allen eine große Aehnlichkeit. Allenthalben tritt nämlich das Maximum etwa um 2 bis 3^h Abends, das Minimum vor dem Aufgange der Sonne ein. Der einzige Unterschied, welcher sich zwischen den Beobachtungen an verschiedenen Orten zeigt, liegt in dem schnelleren

oder langsameren Steigen der Kurve, also in in dem Unterschiede der Extreme, oder wenn wir die Vorstellung von *Tralles* beibehielten, in dem größern oder geringern Werthe der zu den Parabeln gehörigen Parameter. Alle übrigen Stücke der Kurve scheinen sehr ähnlich zu seyn, und von dem Unterschiede zwischen den Temperaturextremen abzuhängen; hiernach sind wir dann im Stande, die GröÙe der Correction zu finden, ohne daß wir den Unterschied der Extreme selbst kennen. Es sey z. B. in Leith die Differenz zwischen dem niedrigsten und höchsten Thermometerstande im Mittel $3^{\circ},44$, an einem andern Orte sey diese unbekannte GröÙe x ; wenn wir nun in Leith den Temperaturunterschied zwischen zwei beliebigen Stunden mit t bezeichnen, so ist t eine Function von $3^{\circ},44$, welche wir $f. 3,44$ nennen wollen; nehmen wir an einem andern Orte den Unterschied zwischen den zu denselben Stunden angestellten Beobachtungen und bezeichnen diesen mit t' , so ist $t' = fx$, es hängt also t' auf dieselbe Art von x ab, als t von $3^{\circ},44$. Gesetzt an einem Orte sey der Unterschied zwischen den täglichen Temperaturextremen $6^{\circ},88$, betrage also das Doppelte von dem in Leith; es steige das Thermometer in Leith von 7 Uhr bis 12 Uhr von $7^{\circ},93$ auf $10^{\circ},43$, also um $2^{\circ},5$, so wird es an diesem zweiten Orte um $2.2^{\circ},5$ also um 5° steigen. Dieses bestätigen die Beobachtungen in Padua und Leith. Es ist nämlich an der angeführten Stelle gesagt, daß der Unterschied zwischen den Temperaturextremen in Padua $1^{\circ},7$ sey, wenn wir den in Leith als Einheit ansehen. Eben dieses Verhältniß geben auch die Unterschiede der Thermometerstände zu andern Tageszeiten. Ich will hier die Beobachtungen um 3 Uhr, 7 Uhr Morgens, und um 10 Uhr Abends nehmen, und alle von dem um 2 Uhr gefundenen Wärmegrade subtrahiren, so verhalten sich die Temperaturänderungen in Leith und Padua:

von 5h M. bis 2h A. wie $3^{\circ},22 : 5^{\circ},40 = 1 : 1,68$

von 7h M. bis 2h A. wie $2^{\circ},89 : 4^{\circ},67 = 1 : 1,62$

von 2h M. bis 10h A. wie $2^{\circ},33 : 4^{\circ},01 = 1 : 1,72$

Mittel $1 : 1,67$

Es zeigt sich also hier wieder sehr nahe dasselbe Verhältniß, als zwischen den Extremen. Dafs übrigens die Unterschiede zwischen den drei obigen Verhältnissen ihren Grund noch in Beobachtungsfehlern haben, bedarf wohl kaum einer Erwähnung. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigt sich an andern Orten, wenn wir die einzelnen Beobachtungen vergleichen. So ist nach den von *Hällström* gegebenen Tafeln die Temperatur zu Halle um 8 Uhr Morgens $7^{\circ},06$; um 2 Uhr Abends $10,92$; um 10 Uhr Abends $7^{\circ},06$. Nehmen wir die Aenderungen des Thermometers, so verhält sich die in Leith zu der in Halle gefundenen

von 8h M. bis 2h A. wie $2^{\circ},47 : 3^{\circ},96 = 1 : 1,60$.

von 2h M. bis 10h A. wie $2^{\circ},33 : 3^{\circ},96 = 1 : 1,70$.

Selbst an solchen Orten, wo die täglichen Temperaturschwankungen sehr groß sind, zeigt sich diese Gleichheit in dem Verhältnisse der Aenderungen zu verschiedenen Zeiten des Tages. *Erdmann* theilt in seinen Beiträgen zur Kenntniß des Innern von Rußland (8. Riga 1822 Thl. I. S. 178 ff.) einen Auszug aus den meteorologischen Beobachtungen des Professor *Bronner* zu Kasan mit; dieser Ort liegt nahe in einer Breite mit Leith, aber wenn man die mitgetheilten Tafeln näher ansieht, so zeigt sich der Unterschied der verschiedenen Klimate sehr auffallend. Während es in England nach mehrjährigem Durchschnitte an mehreren Orten etwa 150 Tage regnet, finden wir hier nur 90 Tage; während in England die mittlere Temperatur keines Monates 0 erreicht, ist hier der Thermometerstand mehrere Monate unter 0, während die mittlere Wärme des Sommers weit größer ist als in England. Die genann-

ten Beobachtungen *Bronners* wurden im Jahre 1815 um 7^h, 12^h und 8^h, im Jahre 1817 um 7^h, 2^h und 9^h angestellt; in der ersten Hälfte des Jahres 1816 wurde zu denselben Stunden als 1815, beobachtet, während in der zweiten Hälfte die Zeiten mit denen im Jahre 1817 zusammen fielen.

Nehmen wir die Gröſſen, um welche das Thermometer von 7^h bis 2^h steigt, und dann von 2^h bis 9^h sinkt, so ist die Summe der Aenderungen 120°,1; in Leith ist dieselbe 58°,77; wenn wir demnach diese als Einheit ansehen, so ist jene 2,04. Nehmen wir dagegen die an der angeführten Stelle mitgetheilten Beobachtungen von 1815 und der ersten Hälfte von 1816 und suchen sodann die Gröſſen auf, um welche das Thermometer von 7^h bis 12^h steigt und von 12^h bis 8^h sinkt, so ist die Summe derselben 97°,6, in Leith 44°,6; wird diese gleich 1 gesetzt, so ist jene 2,19, was von der obigen Gröſſe 2,04 wenig abweicht; im Mittel finden wir also das Verhältniß der Temperaturunterschiede zu Leith und Kasan wie 1:2,12.

Hiernach wird es uns sehr leicht die Correction der Beobachtungen zu finden. Man darf nämlich nur die Gröſſe aufsuchen, welche zu Leith oder Padua, am besten an beiden Orten, zu dem arithmetischen Mittel der Beobachtungen addirt werden muß; ist dieses geschehen, so sucht man an diesen beiden Orten so wie an dem, dessen mittlere Temperatur man bestimmen will, die Aenderungen des Thermometers von einer Beobachtung bis zur folgenden auf: so giebt der Quotient von diesen Aenderungen den Coëfficienten, mit welchem die gefundene Correction multiplicirt werden muß.

3. *Die Thermoharmonika, ein neues musikalisch - akustisches Werkzeug;*

Vorläufige Notiz,

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

Im vorigen Sommer (1826) wurde ich durch den sehr geschickten hiesigen Mechanikus *Deicke* auf ein Tönen aufmerksam gemacht, welches Glasröhren von einer gewissen Gestalt in der Flamme der Glasbläser-Lampe verursachen. Ich hielt diese Erscheinung sehr der Aufmerksamkeit werth, und veranlasste Herrn *Deicke* gemeinschaftlich mit mir die besondern Bedingungen derselben genauer zu verfolgen. Wir sind dadurch auf ein neues Princip der Tonerregung gekommen, das in dem Umfang und in der Manigfaltigkeit seiner Anwendung mit den meisten der bisher bekannten wetteifern dürfte. Der Versuch, ein musikalisches Instrument auf der Basis desselben zu erbauen, ist bereits nicht ungünstig ausgefallen; bis indessen ein solches zur allgemeinen Mittheilung gediehen und auch die physikalische Theorie davon gehörig ermittelt ist, sollte durch diese Notiz das Prioritätsrecht vorläufig gesichert werden. Vielleicht gelingt es auf diesem Wege, die alte Fabel von den Säulen des Memnons zu entziffern, welche die Strahlen der Sonne zum Tönen brachte, oder den Ursprung des räthselhaften Klanges aufzufinden, welcher von *Seebeck*, bei Erhitzung eines Kreises von Kupfer mit Antimon oder mit Zink, mit Verwunderung gehört wurde. (Vergl. dessen Abh. über die magnetische Polarisation der Metalle in *Poggendorfs Ann. d. Ph.* 1826. H. 3. S. 269.)

Zur chemischen und technischen Mineralogie.

1. *Untersuchung versteinerner Nüsse,*

v o n

Prof. *Marx* in Braunschweig.

(Mit Abbildungen.)

Seitdem die fortschreitende Wissenschaft gelehrt hat, aus scheinbar gleichartigen Stoffen verschiedene, fremde, ja neue, kunstgerecht auszusondern, hat sich die trügerische Hoffnung früherer Jahrhunderte, einen einfachen Stoff in einen ganz andern umzuwandeln, von selbst verloren. Nicht das Mögliche, sondern das Wahrscheinliche, aus Schlüssen und Erfahrungssätzen klar voraus zu ahnende, ist der Gegenstand ernsthafter Untersuchung geworden, und schwerlich möchte ein Unterrichteter noch an eine Transmutation der Metalle denken oder glauben. Indessen giebt es eine Reihe von Erscheinungen in der Natur selbst, welche uns zu der Annahme zu nöthigen scheinen, daß in den allgemeinen Bildungskräften die Möglichkeit vorhanden sey, einen dem Wesen nach verschiedenen Stoff unmittelbar in einen andern überzuführen. Die Krystalle von Quarz, Feldspath, Kalkspath, welche sich in Speckstein oder Eisenoxyd, ohne eine Spur von Einsinterung, umgewandelt haben, die Versteinering vegetabilischer und animalischer Körper in kieselige und späthige Massen, die Erzeugung vegetabilischer und erdiger Substanzen in leben-

den Pflanzen *) und Thieren sind lauter bisher aufgelöste Räthsel für diejenigen, welche sich nicht mit allgemeinen Vermuthungen über die näheren Gründe einzelner Naturthatsachen begnügen. Bis nun ein glücklicher Gedanke oder ein entscheidender Fund das Endwort des Räthsels herbeiführt, mag jede neue oder eigenthümliche Wahrnehmung als ein Beitrag gelten, die Frage näher zu bezeichnen oder die Lösung vorzubereiten.

Unter verschiedenen Fossilien, welche ein Freund (der Ober-Stabs-Arzt *Pockels*) aus Irland mitgebracht hatte, fielen mir besonders mehrere Haselnuß artige Körper auf, bei denen bemerkt war, daß es in Carneol versteinerte Nüsse wären, welche im Meeresande zu Carricksergus in der Grafschaft Antrim gefunden würden. Die Gestalt derselben war die der wildwachsenden, reifen *Corylus Avellana*. Bei einigen waren die äußern Schaaalen fest aneinandergeschlossen, bei anderen (Taf. I. Fig. 1.) klafften sie oben etwas auseinander. Ihr großes specifisches Gewicht (es war noch einmal so groß als das des reinen Wassers) ließ schon einen besondern Inhalt verrathen. Nach Wegnahme der Schaaalen (deren häufige und tiefe parallele Streifungen vielleicht noch bemerkt werden dürften) zeigte sich der Kern mit der brau-

*) Ein interessanter Aufsatz hierüber von *Jameson* befindet sich in den Schriften der *Werner'schen naturf. Gesellsch.* Vol. IV. p. 556. 1822. Hier wird unter Andern angeführt, daß im Innern des Stamms der *Tectona grandis* sich zuweilen versteinertes Holz (*wood-stone*) finde. Eine Nachricht über das Vorkommen ziemlich großer Steine in gewissen Arten von Cocos-Palmen von *Lesson*, der sie von seiner Reise mitgebracht, enthält das *Journ. de Pharm.* Apr. 1826. p. 195.

nen, etwas faserigen Saamenhaut fest umgeben (Taf. I. Fig. 2 a.). Diese entfernt, liefs sich eine durchaus steinerne, ausfen mehr weifsliche oder bläuliche, innen honiggelbe Masse erkennen (Taf. I. Fig. 2 b.), von theils faserigem, theils blätterigem Bruche. Eine so geöffnete Nufs war im Innern ganz dicht, eine andere hatte von Ausfen sich hinein erstreckende Höhlungen, die mit kleinen Krystallen besetzt waren. Die genauere Untersuchung der einzelnen Theile gab nur folgendes Resultat.

1) Die äufsere Schaafe hatte ganz das Ansehen und die Structur der gewöhnlichen. In die Lichtflamme gehalten entzündete sie sich; im Platinlöffel eingeäschert hinterliefs sie eine geringe Menge alkalischer Asche.

2) Die braune Saamenhaut verglimmte über der Flamme und verwandelte sich bald in eine weisse Masse von gleichem Umfang. Diese in Säuren geworfen lösete sich darin unter heftigem Aufbrausen gänzlich auf.

3) Der Kern lösete sich unter den gleichen Erscheinungen auf und bestand ebenso aus kohlen-saurem Kalke. Die verschiedenen gelblichen oder bläulichen Stücke desselben wurden in der Löhrohrflamme schwarz und zersprangen mit Knistern. Die geglüheten Stücke in Salpetersäure aufgelöst, abgedampft und durch Reagentien geprüft, erwiesen sich als reines Kalksalz, ohne eine Spur von Eisen oder einem andern mineralischen Stoffe.

Ehe ich nun über die Ursachen dieser eigenthümlichen Umwandlung eine Vermuthung fafste, sah ich mich nach Angaben ähnlicher Fälle in neueren

Schriften, z. B. in denen von *Schlotheim*, um, konnte aber keine hieher bezügliche darinnen finden. Versteinerte Früchte fand ich hier und da angeführt, aber sie hatten mit den hier betrachteten keine Aehnlichkeit. Eben so wenig zeigen einige Analogie die fossilen (meist americanischen) Früchte, welche auf der Insel Shepey gefunden und von *Parsons* in den philosophischen Transactionen vom J. 1757 beschrieben und abgebildet worden *). Sie haben, wie mich ein Augenzeuge, Hr. Ob. M. R. *Blumenbach* versicherte, ausnehmende Verwandtschaft mit den in Braunkohlenlagern sich vorfindenden. Schon näher an unsern Fall streift die Erzählung *Woodward's*, (in seiner Naturalhistorie der Englischen Fossilien Vol. 1. P. II. S. 21. 1728. Vgl. meine Gesch. der Krystallkunde S. 86) das Haselnüsse (*Hazel-Nuts*) zum Theil noch mit Zweigen und Blättern an verschiedenen Orten besonders auf der Insel Wight unter der Erde sich gefunden hätten. Der Kern war entweder klein und zusammengeschrumpft, oder fehlte ganz. Nach dem Ansehen und der Holheit der Nüsse zu urtheilen, kämen sie vom Ende Mai's oder Anfang April's, zu welcher Zeit (wie er in seiner Naturgeschichte der Erde weiter ausgeführt) auch die allgemeine Sündfluth begonnen hätte (*and the Deluge began at that time of the year*). Ein ähnlicher Fund ist auch neuerlich bei *Bounington* in einer Schlammgrube, acht Fufs unter der Erde, gemacht worden (Vgl. Notizen von

*) Hier wird p. 401 angemerkt, das nur die unreifen Früchte versteinert würden, da die reifen eher verwesen: *Fruits of various kinds are found petrified; but this is only in their green state, when they are hard enough to endure, till they are impregnated with stony or mineral particles.*

Froriep Nr. 287. Mai. 1826). Hier war in den Haselnüssen sowohl die Schaafe als das Fellchen durchaus unversehrt, der Kern hingegen (von welchem angenommen wird, daß er aufgelöst, zersetzt, in Gas umgewandelt und so durch die Poren entwichen sey) ganz verschwunden. Die auffallendste Uebereinstimmung jedoch mit unserem Falle hat der Bericht über versteinerte *Wallnüsse*, welcher in der Geschichte der Akademie der Wissenschaften zu Paris vom J. 1745. S. 33 enthalten ist, und also lautet: „Herr *Vacher*, Correspondent der Akademie, Oberwundarzt zu Besançon, hat dem Herrn *Moran* versteinerte Nüsse geschickt, welche das Merkwürdige haben, daß blos der Kern sich in Stein umgewandelt. Die doppelte Hülle welche sie bedeckt, sowohl die Hülle (*Pècale*), als die eigentliche Schaafe (*la coque*) haben sich vollständig in ihrem natürlichen Zustande erhalten; der Sattel selbst (*le zeste*), welcher die Zwischenräume der Kernlappen einnimmt, wurde keinesweges von dem Steinsaft angegriffen, sondern befand sich nur sehr ausgetrocknet. Die Nüsse waren in der Erde, ohngefähr dreißig Toisen tief, zu Lons-le-Saunier, einer kleinen Stadt in der Franche-Comté, gefunden worden, als man die alten Salzbrunnen (*puits de salines*), welche seit beinahe 150 Jahren verlassen waren, von Neuem aufgrub. Hat nun das mit erdigen Theilen beladene Wasser, als eine Art Steinsaftes (*liqueur lapidifique*) Hülle und Schaafe durchdrungen, ohne da einen Eindruck seines Wesens zurückzulassen, oder hat es nur sich in die Kanäle gezogen die allein zum Kerne führen? Hat es sich in diesen Theil mittelst der Leiter des Nahrungssaf-

tes (*les conduits du suc nourricier*) durchgefunden, oder hat es sich blofs durch die Poren in die Substanz eingedrängt? Ist es endlich diese Substanz, die sich wahrhaft in einen kieseligen Stein (*caillou*) verwandelt, oder hat nur der verhärtete Saft, nach dessen Zerstörung die von ihm vorher eingenommene Höhlung vollständig ausgefüllt? Der Berichterstatter stellt diese Fragen auf, ohne sich weiter auf ihre Beantwortung einzulassen. Eine entscheidende Antwort möchte sich wohl auch nur dann geben lassen, wenn man die Lagerstätte selbst, wo sich solche Nüsse vorfinden, die Erdschichten, Steinarter, so wie die Beschaffenheit des Wassers an Ort und Stelle untersuchen könnte. Im Allgemeinen scheint die Annahme die befriedigendste zu seyn, dafs die durch irgend eine Katastrophe unter die Erde gebrachten Früchte durch die andringende Feuchtigkeit erweicht wurden, dafs die saftigeren Theilen allmählig verwesten und sich verlohren, die härteren und faserigen aber dem mit kohlensaurem Kalke geschwängerten Wasser durch die entstandenen Zwischenräume Zugang gestatteten, wobei sich nach und nach ein krySTALLINISCHER Absatz bildete. Wurden sie nun später weggespült, an die Luft gebracht, so schlossen sich beim Eintrocknen die Zwischenräume; wie denn bei mehreren der von mir untersuchten Nüsse keine Spalte noch irgend eine Oeffnung zu erkennen war. Ein unmittelbarer Uebergang der Steinmasse in den Fruchtkern läfst sich hier nicht begreifen; eher könnte man an eine in dem Lagergemenge der unterirdischen Stoffe eingeleitete galvanische Wirkung denken, vermöge welcher ja Körper durch andere hindurchgeführt,

ja durch dichte thierische Blasen und Häute fortgeleitet werden. Es ist zwar schwierig, sich in diesem Falle hievon eine klare Vorstellung zu verschaffen, aber andere und ähnliche Erscheinungen drängen uns oft an die Grenze solcher Annahmen hin. Bei den Rehberger Klippen, ohnweit Andreasberg, haben sich die Theile eines verwitterten Granits wieder mit einander verkittet; in diesem regenerirten Gesteine machte mich Herr Hofrath *Hausmann*, in dessen lehrreicher Begleitung ich die Harzreise unternahm, auf eine Ader von Eisenoxyd aufmerksam, die sich neu gebildet und aus dem aufgelösten Felsen allmählig, man weiß nicht durch welche Kräfte, zusammengezogen hat. In der Mineralien-Sammlung, welche der Universität Göttingen gehört, befindet sich eine Stufe Beresoff'schen Goldes, wo der goldhaltige Eisenkieß sich zersetzt hat; man sieht die Eindrücke der verschwundenen Würfel, und daneben auf der einen Seite den reducirten Schwefel, auf der andern das ausgeschiedene Gold. Auch an den Gestellsteinen der Hohlöfen bemerkt man oft solche Ausscheidungen und Zusammenziehungen gleichartiger Stoffe. (z. B. von Eisen in Sandsteinen), welche also die ganze übrige Masse durchwandert haben. So sah ich in einer Eisensau vom Mägdesprung metallisches Titan, welches bei seiner Reduction durch das ganze übrige Metall sich zu einem ziemlich großen Gang zusammengefunden hatte.

Wenn bei vorkommenden Versteinerungen wohl zu unterscheiden ist, ob man es mit einer wahrhaften Metamorphose, oder nur mit einer Epigenese zu thun hat, so muß man nicht vergessen, daß wohl

auch eine Syngenesese Statt finden könne, wo mit einem Bestandtheile des ersten Körpers ein neu her Eintretender sich chemisch verbindet. Solches möchte wohl der Fall seyn bei den in phosphorsaures Eisen umgewandelten Muscheln (grofsentheils Terebrateln), welche ich in der göttingischen Universitäts-Sammlung und, noch ausgezeichnet, in der des Hrn. v. Struve zu Hamburg (welcher auch in *Leonh. Zeitschr. f. Min.* Jan. 1825. davon Nachricht gegeben) beobachtet habe. Sie stammen aus einem Eisensteinlager von Kertsch in der Krimm, und sind besonders am Schlosse mit den schönsten Gruppen krystallisirten Eisenblaus besetzt. Hier hat wahrscheinlich das Thier die Basis der Säure, die Umgebung das Oxyd hergegeben; aber immer wird es ein bedenkliches Unternehmen seyn, die erste Anregung, den Fortschritt und das Gelingen einer so seltsamen Umgestaltung zu entwickeln.

2. *Versuche über die Eigenschaft verschiedener Basalt-, Trachyt- und Trappuff-Arten Würtemberg's, den Lavven und vulkanischen Gebirgsarten ähnlich, unter Wasser zu erhärten,*

vom

Professor *Schübler* in Tübingen. *)

Die merkwürdige Eigenschaft verschiedener vulkanischer Gebirgsarten in pulverisirtem Zustan-

*) Wir legen diese belehrenden Versuche, die wir der Mittheilung des Herrn Professor *Schübler* verdanken, obgleich sie bereits in einer andern Schrift dem Publicum übergeben, auch hier vor, theils deswegen, weil diese Schrift vielleicht gerade denen nicht in die Hände kommen dürfte, welche jene Thatsachen zunächst interessiren, theils

de, in Verbindung mit reinem fetten Kalke, unter Wasser erhärtende sogenannte hydraulische Mörtel zu bilden, welches die Pouzzolana und der Trass im hohen Grade zeigen, veranlaßte mich, verschiedene unserer Trachyt-, Basalt- und Trappuff-Gebirgsarten, in Beziehung auf dieses Verhältniß mit Trass- und andern Gsbirgsarten, einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. — Ich vermischte zu diesem Zweck von jeder Gebirgsart einen Theil, dem Volumen nach, im fein pulverisirten Zustande, mit einem Theile pulverförmig gelöschten Kalke (Kalkhydrat des reinen fetten Kalkes) und $\frac{1}{2}$, höchstens $\frac{3}{4}$ Theilen Wasser, durchknetete sie gleichförmig, bis sie die gehörige Mörtelconsistenz hatten, und bildete daraus nach einer Form von Holz gleich große, längliche Stöcke von 4 Par. Linien Höhe und Breite, welche ich nach 2 Stunden unter gewöhnliches Brunnenwasser legte. Nach 8, 16, 24, 48 und 100 Tagen prüfte ich ihre verschiedene Festigkeit, indem ich die Mörtelstücke so lange mit Gewichten beschwerte, bis diese durch den Druck einer stählernen Spitze, auf welcher die aufgelegten

und vorzüglich deswegen, um die Leser begierig zu machen auf die interessante Schrift selbst, aus welcher sie entlehnt sind. Sie ist betitelt: „Die Gebirge des Königreichs Württemberg in besonderer Beziehung auf Halurgie, von Friedr. von Alberti, mit Anmerkungen und Beilagen vom Prof. Dr. Schübler in Tübingen. Stuttgart und Tübingen, Cotta 1826. 8. mit 5 geognostischen Karten.“ Die Schrift selbst beschäftigt sich auf eine sehr gründliche und anziehende Weise mit den geognostischen Verhältnissen Württembergs, mit vorzugsweiser Rücksichtnahme auf diejenigen, unter welchen das Steinsalz hier vorkommt, und mit detaillirter Betrachtung und Geschichte der einzelnen Württembergischen Salinen. Die Anmerkungen und die 9 besonders hinten angehängten Beilagen des Herrn Professor Schübler sind theils geognostischen, theils mineralogisch-chemischen, theils physisch-geographischen Inhalts, und (was kaum nöthig noch besonders hervorzuheben) wie alles, was von diesem ausgezeichneten Naturforscher herrührt, von großem Interesse. Diefes wird genügen, um die Leser auf diese Schrift aufmerksam zu machen.

Schw.-Sdl.

Gewichte ruhten, brachen. *) Die Menge der aufzuliegenden Gewichte diente mir als Maß ihrer Festigkeit. Als Einheit der Gewichte wählte ich Quentchen. Ich stelle hier die Resultate nach Lothen zusammen, mit Hinweglassung der Brüche und geringern Festigkeiten, welche diese Mörtel schon nach 8 Tagen erlangt hatten.

Stärke der Erhärtung unter Wasser.

Gebirgsarten.	Menge der aufzuliegenden Gewichte.			
	nach 16 Tagen	nach 24 Tagen	nach 48 Tagen	nach 100 Tagen
Trafs von Andernach	216	322	541	888
Röthlich-grauer Trappuff vom Fäitethal bei Urach	310	321	528	843
Klingsteinporphyr (Phonolith) von Hohentwiel	186	291	594	944
Rotber Trappuff vom Jusiberg	174	240	336	892
Gelblich-rother Trappuff von Guttenberg	150	210	300	650
Grünlicher harter Trappuff von Donnstetten	48	126	288	384
Trafs von Pflaumloch, ohnweit Bopfinger	42	81	132	258
Granlich schwarzer Basalt vom Sternenberg	39	90	155	290
Schwarzer Basalt vom Eisenrüttel	18	32	84	228
„ „ vom demselben Berg, weniger fein pulverisirt	8	17	45	183
Blänlich-schwarzer Basalt vom Jusiberg	7	16	43	113
Schwarzer Trappuff von Linsenhofen	24	39	96	240
„ Trappuff von Ehningen	26	51	96	152
Grauer Trappuff vom Jusiberge	9	19	52	144
„ „ von der Ulmer Steig bei Urach	8	16	44	115
„ „ von Linsenhofen	7	12	21	39
Bergkrystall fein pulverisirt	2	4	8	18
Feldstein-Porphyr vom Schwarzwalde	2	3	6	13
Feuerstein, gelblich-weißer, fein pulverisirt	2	3	4	6
Gewöhnlicher Neckarsand	3	4	3	12
Feiner grauer Thonsandstein, pulverisirt	1	1	2	3
Weißer Quarzsandstein, pulverisirt	1	2	2	4
Glimmerschiefer vom Schwarzwalde	1	3	4	5

*) Die nähere Einrichtung dieses Instruments, die Consistenz und Festigkeit von Mörtel und Erdarten einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen, werde ich bei einer andern Gelegenheit mittheilen.

Die Erhärtung dieser hydraulischen Mörtel erfolgt auch unter destillirtem Wasser, abgeschlossen von allem Zutritt der atmosphärischen Luft; sie kann daher nicht durch Absorption der Kohlensäure aus der Luft erfolgen, wie dieses beim Erhärten des gewöhnlichen Mörtels der Fall ist. Die geringe Erhärtung, welche bei diesen Versuchen auch der mit bloßem Quarz und Sand bereitete Mörtel unter Wasser nach und nach zeigte, beruht theils auf dieser Absorption von Kohlensäure, theils auf der chemischen Verbindung, welche die Kieselerde mit der Kalkerde auch unter Wasser eingeht; wie unbedeutend aber diese letztern Mörtelarten, in Vergleichung mit den Trafs und Trappuffmörteln, unter Wasser erhärten, zeigen diese Versuche genügend. Zerstoßener Granit des Schwarzwaldes, Gneufs, Glimmerschiefer, der obenerwähnte Feldsteinporphyr und Thonstein des Schwarzwaldes, bituminöser Mergelschiefer vom Fufs der schwäbischen Alb, gewöhnlicher Thon und Kalktuff verhalten sich in dieser Beziehung dem gewöhnlichen Sandstein ähnlich; sie erhärten nicht unter Wasser.

Ich prüfte auf dieselbe Art einige wirkliche Lava-Arten des Vesuv's in Vergleichung mit verschiedenen Trappgebirgs-Arten; sie erhärteten sämmtlich unter Wasser in verschiedenen Abstufungen. Ich bemerke hier nur die Festigkeit, welche sie nach 100 Tagen erhalten hatten, woraus sie sich in Beziehung auf dieses Verhältnifs genügend mit den oben bemerkten Gebirgsarten vergleichen lassen.

Gebirgsarten	Festigkeit nach 100 Tagen
Halbopal von Steinheim bei Manau	570 Lothe

Gebirgsarten.	Festigkeit nach 100 Tagen
Trachyt vom Siebengebirge am Niederrhein	408 Lothe
Schwärzliche mandelsteinartige Lava von der Ercmitage am Vesuv	348 "
Trachyt, die unter dem Namen Domit bekannte Art, von Puy-de-Dome in der Auvergne	336 "
Leucit-Lava vom Vesuv	288 "
Gewöhnlicher weißgrauer Bimstein, pulverisirt	228 "
Dolerit mit Nephelin v. Kazenbuckel im Odenwalde	216 "
Dolerit, mandelsteinartiger, vom Kaiserstuhl	210 "
Dunkelaschgraue Lava mit Glimmer vom Vesuv	162 "
Graue Lava della Scala vom Vesuv	144 "

Diese Gebirgsarten zeigten daher sämmtlich ein dem Basalt und einzelnen Trappuffarten ähnliches Erhärten, welches bei längerem Liegen unter Wasser gleichfalls immer mehr zunimmt; ob sie gleich die bedeutende Festigkeit der bessern Trafs- und Trappuffarten nicht oder wenigstens erst in bedeutend längerer Zeit zu erhalten scheinen.

Um den Einfluss der Glühhitze auf die Gebirgsarten näher zu verfolgen, liefs ich Gebirgsarten, welche im ungeglüheten Zustande keine Erhärtung zeigen (Granit des Schwarzwaldes, Mergelschiefer des Gryphitenkalks) in einem gewöhnlichen Ziegelfofen durchglühen und prüfte dann ihre Festigkeit, in Vergleichung mit einigen anderen geglüheten Kunstproducten. Ich erhielt folgende Resultate:

Geglühete Stoffe	Festigkeit nach 100 Tagen
Mergelschiefer aus der Gryphiten-Formation	476 Lothe
Derselbe, ungeglühet	12 "
Pulverisirtes weißes gewöhnliches Glas	423 "
Rother Steinmergel der bunten Mergelformation (sogenannter Leberkies) Thon und Bittererde haltig	381 "
Derselbe, ungeglühet	11 "
Künstliche Pouzzolana aus England	216 "

Geglühete Stoffe	Festigkeit nach 100 Tagen
Gewöhnlicher Töpferthop, geglühet	180 Lothe
Hochofenschlacke von Wasseralfingen	144 „
Granit vom Wildbad, geglühet	180 „
Granit vom Wildbad, ungeglühet	9 „
Ziegemehl (pulverisirte Ziegel)	6 „

Diese Versuche zeigen, daß auch Granit und gewöhnlicher Thon durch Glühen etwas unter Wasser erhärtende Eigenschaften erhalten, jedoch in weit geringerem Grade, als die kalkhaltigen Thonarten oder selbst kalihaltigen geschmolzenen Stoffe. Der angewandte Schiefer aus der Gryphitenformation enthält 45 pro Cent kohlen-sauren Kalk; er ließ sich nach dem Glühen nicht wie gewöhnlicher Kalk durch Wasser löschen; selbst verdünnte Säuren, welche beim ungeglüheten Schiefer den Kalk so leicht auflösen, sind nicht mehr im Stande ihn völlig aufzulösen. Die Kalkerde war daher durch die Glühhitze mit der Kiesels- und Thonerde des Schiefers eine engere Verbindung eingegangen. Die künstlichen Pozzolantarten Englands, von welchen ich mehrere zu erhalten Gelegenheit hatte, bestehen gleichfalls aus künstlich geglühetem Thon und Mergelarten.

In genauer Verbindung steht damit die Anwendung unserer Dolomit- und Steinmergel-Arten als hydraulische Mörtel.

Werden Dolomitarten, oder thonhaltige Kalkarten, welche noch überwiegend (über 50 pro Cent) kohlen-sauren Kalk enthalten, so daß sie sich nach dem Glühen noch mit Wasser löschen lassen, auf die gewöhnliche Art geglühet und mit etwas Wasser zu pulverförmigem Kalkhydrat abgelöscht, dann 2 Theile dieses Pulvers, dem Volumen nach, mit einem Theile ge-

wöhnlichen Quarzsand, ohne allen Zusatz von Trafs oder ähnlichen Gebirgsarten, zu Mörtel verarbeitet: so erhärten diese gleichfalls unter Wasser. Sie sind bei unseren Technikern unter dem Namen der magern oder hydraulischen Kalkarten bekannt und werden in Ermanglung von Trafs oft beim Wasserbau benützt.

Bei der Vergleichung einiger in dieser Absicht geglühter Dolomitarten erhielt ich folgende Resultate:

Gebirgsarten.	Festigkeit nach 100 Tagen
Dolomit der Muschelkalkformation von Nagold (62 p. C. kohlensauren Kalk mit 15 p. C. Thon und 18 p. C. kohlens. Bittererde enthaltend)	570 Lothe
Steinmergel von Mulsberg (58,9 kohlensaure Kalkerde mit 27,7 p. C. kohlensaurer Bittererde und 13,4 p. C. Thon enthaltend)	168 "
Dolomit des Muschelkalks von Schweningen (enthaltend 65 p. C. kohlensaure Kalkerde und 34 p. C. kohlensaure Bittererde mit etwas Thon)	156 "
Urdolomit vom Gotthard (52 p. C. kohlensauren Kalk mit 46,5 kohlensaurer Bittererde und etwas Eisen und Braunsteinoxyd enthaltend)	150 "
Juradolomit von Weiler bei Blaubeuern (57,3 kohlensauren Kalk mit 42 kohlensaurer Bittererde und 0,3 Thon enthaltend)	138 "
Juradolomit vom Sternenberg (73,8 p. C. kohlensauren Kalk mit 26,1 p. C. kohlensaurer Bittererde und 0,1 p. C. Thon enthaltend)	76 "

In den Dolomitarten vertritt die Bittererde zum Theil die Stelle des Thons, dem sie jedoch an Wirkung nicht gleich kommt, wie sich dieses auch aus dem verschiedenen Verhalten dieser beiden Erden in der Glühhitze erwarten läßt. Manche der besseren unserer hydraulischen Kalkarten, wie die von Vahingen auf den Fildern, enthalten blos Thon ohne Bittererde beigemischt. Die Bittererde ist daher für die hydraulischen Mörtel nicht durchaus nothwendig, vielmehr

erhärten die reineren Dolomitarten weit weniger, als die thonhaltigen. Die Festigkeit, welche diese mageren Kalkarten unter Wasser erhalten, ist nicht nur je nach ihren Gemengtheilen, sondern auch selbst je nach der verschiedenen Stärke des Glühens, sehr verschieden; um ihnen die gehörigen hydraulischen Eigenschaften mitzutheilen, werden ihnen oft erst noch Trafs, oder ähnliche durch Feuer veränderte Gebirgsarten, bei ihrer Verarbeitung zu Mörtel zugesetzt.

Nach allen diesen Versuchen erhalten vorzüglich acht vulkanische Gebirgsarten, geschmolzene Steine, künstlich geglühete unreine Kalk- und Thonarten diese unter Wasser erhärtende Eigenschaften, während andere durch Niederschläge aus dem Wasser gebildete Gebirgsarten diese Erscheinung nicht zeigen. Es erhält dadurch die Ansicht aufs Neue große Wahrscheinlichkeit, daß unsere Trappgebirgsarten überhaupt vulkanische, auf irgend eine Art durchs Feuer veränderte, Bildungen sind. Noch verdienten in dieser Beziehung manche geognostisch zweifelhafte Gebirgsarten näher geprüft zu werden, indem wir durch diese Erhätungsversuche vielleicht das einfachste Mittel besitzen, vulkanische Gebirgsarten von neptunischen zu unterscheiden. Die oft nur geringe Festigkeit, welche einzelne dieser Trappgebirgsarten in Vergleichung mit wirklichem Trafs erhalten, widerspricht dieser Ansicht nicht, indem nach obigen Versuchen auch künstlich geglühete Steinarten in sehr verschiedenem Grade diese Eigenschaft erhalten, je nachdem sie selbst verschieden zusammengesetzt sind. Reine Quarzarten erhalten durch Glühhitze keine hydraulische Eigenschaften; ebenso scheinen reine

Thonarten diese Eigenschaft durchs Glühen in geringerem Grad zu erhalten, als wenn sie in Verbindung zugleich mit Kalk geglühet werden. Das Erhärten unter Wasser kann daher immer für vulkanische Entstehung sprechen, wenn gleich das Nichterhärten diese Entstehungsart nicht ausschließt. Die Trappuffarten in der Formation des Jurakalks zeichnen sich vorzüglich durch vielen-beigemengten Kalk aus. Sie erhielten vielleicht vorzüglich durch diese Beimengung in höherem Grade hydraulische Eigenschaften, als dieses bei gewöhnlichem dichten Basalt der Fall ist.

3. *Stronterde im Schaumkalk,*

aus theoretischen Ansichten vermuthet und auf experimentalem Wege nachgewiesen,

von

August Breithaupt.

Den *Schaumkalk*, dessen Vorkommen und auszeichnende Charaktere durch Hrn. Bergrath *Freiesleben* hervorgehoben wurden, *) konnte ich ebenfalls nie mit der Species des Kalkspaths vereinbar finden, wie das von einigen mineralogischen Classificatoren geschehen ist. Die deutlichen Spaltungsverhältnisse jenes Minerals verweisen es in das hemirhombische Krystallisations-System und nicht in das hexagonale. Seine auffallende Weiche (kein mir bekanntes krystallinisches Gebilde des Mineralreichs ist noch weicher) konnte nicht auf Zartheit der Theile der zuerst bekannt gewordenen Abänderungen in Rechnung kommen, da man die dicken, schönen, derben Massen härter findet. Ich schrieb vielmehr diese Weiche ei-

*) Im zweiten Bande seiner geognostischen Arbeiten.

nem beträchtlichem Wassergehalte zu, und zwar aus folgenden Vergleichen.

Von der weichmachenden Eigenschaft des Wassers hatte ich mich sattsam überzeugt. Man vergleiche Quarz und Opal als Kiesel und Kieselhydrat die um zwei Härtegrade differiren, ferner Anhydrit und Gyps als schwefelsaure Kalkerde und gewässert schwefelsaure Kalkerde die ebenfalls um zwei Grade, endlich Malachit und Kupferschaum als kohlen-saures Kupferoxyd und gewässert kohlen-saures Kupferoxyd, welche um zwei bis drei Grade differiren. Kalkspath und Schaumkalk weichen sogar um drei Grade von einander ab.

Ich behandelte Schaumkalk in einer halbverschlossenen Glasröhre, und während er sich aufblät-terte setzte er Tropfen ab, die auf einen beträch-tlichen Wassergehalt schliessen lassen, obwohl die Pro-be vorher auf dem Ofen gelind getrocknet war.

Hieraus erklärt sich auch bei Behandlung mit Säuren das ungemein - starke Aufbrausen des Schaum-kalks, welches stärker als bei jedem andern kohlen-sauren Mineral ist. Schon *Berthollet* zeigte, dass ein starkes Aufbrausen, das ist ein schnelleres Aus-treiben der Kohlensäure aus den kohlen-sauren Basen, dann Statt finde, wenn Wasser ins Spiel komme.

Sowohl dieser Umstand, als auch das vollständi-ge Auflösen des Schaumkalks ohne Rückstand dürften beweisen, dass die *Buchholz's*ische Analyse desselben, welche folgenden Gehalt

51,500 Kalkerde,
5,715 Kieselerde,
3,285 Eisenoxyd,
39,000 Kohlensäure,
1,000 Wasser,

100,5.

angiebt, falsch oder mit einem Mineral vorgenommen sey, was kein Schaumkalk war. Zu meinen Untersuchungen bediente ich mich der ausgezeichneten Abänderung von Wiederstädt im Mansfeld'schen. Sie enthält von Kieselerde und Eisen nur zweifelhafte Spuren. —

Das *Wasser* ist jedoch nicht bloß ein weichmachender, sondern auch *ein specifisch leichter machender Mischungstheil* der Mineralien. Denn reiner Quarz wiegt 2,5 bis 2,6; reiner Opal 2,0 bis 2,1; ferner Anhydrit 2,9 bis 3,0 und Gyps nur 2,2 bis 2,7; endlich Malachit 3,5 bis 3,9 und Kupferschaum nur 3,0 bis 3,1 *). In dieser Hinsicht war es mir auffallend, daß der Schaumkalk dasselbe Gewicht hatte, wie die reinen Kalkspath-Abänderungen, nämlich 2,6 bis 2,7.

Waren nun die gemachten Folgerungen richtig, so konnte doch in demselben nicht bloß Kalkerde als Basis enthalten seyn, oder mit anderen Worten und wenn ich mich dieser Ausdrücke bedienen darf: der Schaumkalk konnte nicht der Phyllit des Kalkspaths seyn. *Arragon* war dasjenige Mineral, welches 2,9 bis 3,0 wiegend, also schwerer als Kalkspath ist und doch fast ganz dieselben Bestandtheile wie dieser hat.

*) Man wird es zugleich einleuchtend finden, daß die phyllitartige Beschaffenheit des Gypses, Kupferschaums und Schaumkalks (so wie in vielen anderen Fällen) ganz auf Rechnung des Wassers komme.

Aber er unterscheidet sich in seiner Mischung sattsam durch seinen geringen Stronterdegehalt, wie dieses durch die so gründlichen Untersuchungen des Herrn Hofrathes *Stromeyer* außer allen Zweifel gesetzt worden. Es ist dabei merkwürdig, daß, wie mir der obengenannte berühmte Gelehrte schriftlich mitgetheilt hat, der schöne Arragon vom Cziczow bei Bilin in Böhmen derjenige ist, welcher die meiste Stronterde enthält, da er zugleich die härteste und schwerste aller mir bekannten Varietäten ist. — Nun folgerte ich, daß *der Schaumkalk der Phyllit des Arragons sey und mithin wie dieser Stronterde enthalten werde.*

Diese hypothetische Folgerung ist eben sowohl wie jene in Ansehung des Wassergehaltes auf experimentalem Wege nachgewiesen worden. Gleiche Gewichte Kalkspaths, Arragons und Schaumkalks wurden in Salzsäure aufgelöst und dann mit gleichen Quantitäten Spiritus übergossen. Bei dem Abbrennen desselben zeigte sich sogar ein noch schöneres Roth über der Schaumkalk- als über der Arragon-Solution. Ferner gab der Schaumkalk vor dem Löthrohre auf der Kohle das merkwürdige und die Stronterde charakterisirende phosphorische Leuchten schön und stark zu erkennen. — Nach diesem Verbalten möchte ich sogar vermuthen, daß der Schaumkalk mehr Stronterde enthalte als der Arragon, oder daß er vielleicht der Phyllit des Strontians sey. Hierüber werden wir bald nähere Auskunft durch Herrn *Kersten* erhalten, der die Menge der Stronterde im Schaumkalke zu bestimmen, die Gefälligkeit haben will.

Das Erscheinen der Stronterde in denjenigen Flötzgebirgen, in welchen der Schaumkalk vorkommt, ist übrigens kein isolirtes. Herr Bergrath *Freiesleben* hat mich versichert, daß neuerlich in denselben Formationen mehrfach auch Cölestin aufgefunden worden sey.

Schlüsslich erlaube ich mir noch zu bemerken, daß man, in Folge dieser Ergebnisse, auch wohl dem Gedanken nicht weiter Raum geben werde, der Schaumkalk sey durch Umwandlung aus Gyps entstanden, welches man daraus hat folgern wollen, daß zuweilen beide in einem blätterigen Stücke mit parallelen Axen, ja man möchte sagen als ein Individuum verwachsen vorkommen. Allein nicht zu gedenken, daß sich Schaumkalk gewöhnlicher ohne, als mit Gyps findet, läßt sich diese Erscheinung ganz anders erklären und mit anderen Fällen in Vergleichung bringen. Herr Professor *Germar* *) hat meines Wissens zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß zwei verschiedene Species, nämlich Kyanit und Staurolith mit Parallelismus ihrer blättrigsten, ihrer ersten Spaltungsrichtungen (also regelmäfsig) verwachsen vorkommen. Durch Herrn Professor *Brewster* ist seitdem dasselbe vom optisch einaxigen und zwei-axigen Glimmer dargethan worden. Und ich habe in gleichem Verhalten Glimmer in dem Orthoklas von Bischofsgrün im Fichtelgebirge und Glimmer in dem grauen Epidot (Zoisit) aus dem Fichtelgebirge, endlich Kalkspath und Perlspath vom Alten August bei Freiberg verwachsen gefunden. Dergleichen Zusammensetzungen sind also nichts ganz Seltenes, und

*) *Leonhard's Taschenbüch für Mineralogie* XI. S. 461.

wenn auch schon manchmal die Gränzen sich verwischen, wo die eine Species aufhört und die andere anfängt, so darf man doch, meiner Meinung nach, daraus noch nicht, weder auf eine Umwandlung noch auf einen wirklichen Uebergang schliessen.

Freiberg im Februar 1827.

4. *Verfahren vor dem Löthrohre das Kali nachzuweisen,*

von

Eduard Harkot.

Eine Bemerkung in des Herrn B. K. Rathes und Prof. *Lampadius* Handbuch zur chemischen Analyse: „dafs nach *Kirwan* das Kali mit Nickelkalk ein bläuliches Glas, Natron aber damit ein braunes Glas gebe,“ veranlafste mich zu einigen Versuchen, ob diese Eigenschaften nicht ein gutes Mittel abgeben könnten, um mit dem Löthrohre diese Alkalien in Mineralien zu entdecken. Mit dem Kali sind mir die Versuche vortrefflich gelungen. Das Blau, was dadurch entsteht, ist mit dem Blau des Kobalts nicht zu verwechseln, da jenes ins Milchichte fällt. Die Reaction ist sehr empfindlich, indem ich dadurch den geringen Kali-Gehalt im Periklin, einer von dem Herrn Professor *Breithaupt* bestimmten neuen Feldspath-Species, deutlich entdeckte. — Mit dem Natron ist mir's noch nicht recht gelungen, denn das Glas wird zu schwach bräunlich.

Freiberg, am 18. Febr. 1827.

5. *Chemische Untersuchung des Allophans von Gersbach im Schwarzwalde,*

v o m

Professor *Walchner* in Karlsruhe.

Der Allophan von Gersbach galt lange für Eisenvitriol. Ein gewöhnlich darauf sitzender Ueberzug dieses Salzes gab Veranlassung zu der Verwechslung. Herr Factor *Paul* zu Schwarzenbach, Besitzer der Grube, auf welcher sich das Mineral findet, hatte die Güte, mir mehrere Stücke davon zu übersenden, von denen ich einige, besonders reine, zur chemischen Analyse verwandte.

Ich fand das spec. Gewicht = 1,8 und die Härte = 3,5. Die Farbe ist himmelblau; bei unreinen Exemplaren spangrün oder braun. Die braun gefärbten Stücke zeigen vor dem Löthrohre Eisenreaction, und mit Soda behandelt Heparfarbe. Die Färbung ist nur oberflächlich. Verdünnte Salzsäure nimmt sie weg. Sie rührt vom basischen schwefelsauren Eisenoxyde her. Der Ueberzug von Eisenvitriol, welcher dem Mineral eine spangrüne Farbe ertheilt, kann mit Wasser abgespült werden. Er bewirkt auch die braune Färbung, indem das schwefelsaure Eisenoxydul sich nach und nach in basisches Oxydsalz verwandelt.

Das Verhalten vor dem Löthrohre stimmt mit dem, was *Berzelius* *) vom Allophan in dieser Beziehung bemerkt, so überein, daß es überflüssig ist, davon mehr anzuführen, als daß reine Stücke durch Glühen nicht schwarz, sondern nur blasser werden, und die braunen und spangrünen sich roth brennen.

*) Ueber die Anwendung des Löthrohrs S. 207.

Analyse.

a. 0,730 Gramme wurden mit concentrirter Salzsäure digerirt und dabei vollständig, ohne Aufbrausen, gelöst. Die Kieselerde, auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden, wog nach dem Glühen 0,176 Gramme und war vollkommen rein.

b. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde concentrirt und heiß mit Kalilauge versetzt, bis die, mit dem Kupferoxyde niedergefallene, Thonerde wieder aufgelöst war. Das trockene Kupferoxyd wog 0,024 Gramme. Es wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Dadurch wurden von dem Kupferoxyde 0,007 Gramme Thonerde abgeschieden, es blieben für dasselbe somit 0,017 Gramme.

c. Die Lösung der Thonerde in Aetzkali wurde mit Salzsäure neutralisirt und schwach angesäuert, dann erhitzt und mit kohlsaurem Ammoniak gefällt. Die geglühte Thonerde betrug 0,276 Gramme, dazu kommen von (b) 0,007, es wurden also im Ganzen erhalten 0,283 Gramme.

Der Wassergehalt wurde durch Ausglühen bestimmt. Beim Glühen einer Quantität Allophan, ohne vorherige Trocknung desselben, wurde der Wassergehalt zu 36,510 gefunden. Bei einem zweiten Versuche wurde das Mineral erst bei $+80^{\circ}$ C. getrocknet: Es gab dabei eine ziemliche Quantität Feuchtigkeit aus, die ihm hygroskopisch anhing. Durch nachheriges starkes Ausglühen wurde der Wassergehalt zu 35,754 $\frac{9}{10}$ gefunden.

Dieser Untersuchung zufolge besteht der Allophan von Gersbach aus:

Kieselerde	»	24,109	enthalten Sauerstoff	12,5	»	2
Thonerde	»	38,763	»	»	18,1	»
Kupferoxyd	»	2,328	»	»	0,4	»
Wasser	»	85,754	»	»	31,7	»
<hr/>						
100,954.						

Die qualitative Untersuchung gab, auch bei reinen Stückchen, Spuren von Eisenoxyd und Schwefelsäure zu erkennen. Das Kupferoxyd scheint ein zufälliger Bestandtheil zu seyn. Das Mineral zeigt bald eine hellere bald eine dunkler blaue Farbe, was nach den angestellten Löthrohrversuchen in der Veränderlichkeit des Kupfergehaltes seinen Grund hat. Die gefundenen Sauerstoffquantitäten machen es wahrscheinlich, der Allophan sey zwei drittel kieselsaure Thonerde mit 5 Antheilen Wasser = $AS\frac{2}{3} + 5\text{ Aqu.}$

Der Mangel reiner Stücke erlaubte mir die Wiederholung der Analyse nicht. Sie weicht in manchen Stücken von der Zusammensetzung des Gräfenthaler und des Schneeberger Allophans ab, welche *Stromeyer* und *Ficinus* untersuchten.

Gräfenthaler Allophan nach <i>Stromeyer</i> .*)			Schneeberger Allophan nach <i>Ficinus</i> .**)		
Kieselerde	21,922	Sauerstoff 11,3 » 2	Kieselerdehydrat	30,000	
Thonerde	32,202	» 15,0 » 3	Thonerdehydrat	34,300	
Wasser	» 41,801	» 36,7 » 7	Kupferoxydhydrat	23,700	
Kalk	» 0,730		Kohlensaurer		
Gyps	» 0,571		Kalk mit Wasser	3,925	
Kohlensaures			Manganoxyd	» 1,800	
Kupferoxyd	3,058		Krystallwasser	6,675	
Eisenoxydhy-					
drat	» 0,270				
<hr/>					
100,000					
<hr/>					
					100,400

*) Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper Bd. I. S. 308.

**) Schriften der Gesellschaft für Mineralogie zu Dresden Bd. 2.

Diese Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des *Allophans* rühren davon her, daß man ihn so selten rein erhält. Die Analyse des Herrn Hofrathes *Stromeyer* stimmt im Wesentlichen, bis auf den Wassergehalt, mit meiner Untersuchung überein. Die Farbe des Gräfenthaler *Allophan* rührt nach seiner Zerlegung von kohlen-saurem Kupferoxyd her. Der Gersbacher *Allophan* enthält keine Kohlensäure. Nach Herrn *Riemann* *) findet sich das Gräfenthaler Mineral im Uebergangsgebirge. Der Schwarzwaldler *Allophan* kommt im Urgebirge vor. Der Schwefelkies und Kupferkies, auf welche die Grube am Lehrberge bei Gersbach baut, bilden Nester im Hangenden und Liegenden einer den Granit durchsetzenden Lettenkluft. Der *Allophan* sitzt als traubiger, oder mehliger Ueberzug auf dem Gesteine alter Verhau und hat sich in diesem seit ungefähr 15—20 Jahren gebildet. Ich möchte sagen, daß seine Bildung jetzt noch, gleichsam unter unseren Augen fort-dauert, und so bestätigt es sich, daß er zu den jüngsten Erzeugnissen des Mineralreichs gehört. In denselben alten Verhauen kommt mit dem *Allophan* *Zinkglaserz* in nadelförmigen wasserhellen Krystallen vor. Man hat es lange für feine Quarzkrystalle gehalten. Es gehört wohl auch dieses Mineral zu den späteren Erzeugnissen. Ich habe das *Zinkglaserz* auf der Grube Hausbaden bei Badenweiler öfters gefunden, wie der Bau noch in den oberen Teufen war. Jetzt, wo man in der Tiefe baut und sich überhaupt die interessanten Bleisalze, welche diese Grube vordem lieferte, fast ganz verloren haben, findet sich jenes

*) *Stromeyer's* Unters. über d. Misch. d. M. K. Bd. I. S. 312.

Mineral nicht mehr. Auch die nunmehr aufgelassene Grube bei Hofgrund auf dem Schwarzwalde, die Zinkglaserze von seltener Schönheit lieferte, war nur in den oberen Teufen reich an diesem Minerale.

6. *Untersuchung des Kupferindigs von der Grube Hausbaden bei Badenweiler,*

von
Demselben.

Die erste Nachricht von diesem Minerale, so wie eine gute Beschreibung desselben, theilte *Freiesleben* im 3ten Theile seiner geognostischen Beiträge zur Kenntniß des Kupferschiefergebirges mit. Es kam 1813 nur in einer kurzen Distanz im Sangerhäuser Revier vor, und zwar beim Carolinen-Schachte in einer rückenartigen Flötzparthie. Hier lag es gewöhnlich zwischen Schichten von Kupferschiefer und Mergel, auch über dem Grauliegenden, seltener im reinen Kupferschiefer-Flötze. „Wenn dieses Fossil, bemerkt *Freiesleben*, a. a. O. S. 130, nicht eine besondere Gattung ausmacht, so wird man es wenigstens als eine eigene Art, entweder zum Buntkupfererze, oder zum Kupferglase zu rechnen haben.“

Breithaupt führte es zuerst unter dem Namen *Kupferindig* im Ergänzungsbande zu *Hoffmann's* Handbuch der Mineralogie, IV. 2. 178., als eigene Gattung auf, und bestimmte sein spezifisches Gewicht zu 3,8. In der später erschienenen Charakteristik des Mineralsystems, erwähnt er desselben in dem Verzeichnisse unvollständig erkannter Mineralien. Nach Löthrohr-Versuchen sah er Schwefel und Kupfer als Hauptbestandtheile des Minerals an. Genauer

ist, so viel ich weiß, seine chemische Constitution bis jetzt nicht ausgemittelt.

Auf der Grube *Hausbaden* bei Badenweiler kommt der Kupferindig hin und wieder im zelligen Quarze oder als Ueberzug auf Kupferkies vor; aber nur in ganz kleiner Quantität und meistens so mit Quarz, Kupferkies und Bleiglanz vermengt, dafs es überaus schwer ist, eine auch nur ganz unbedeutende Menge rein, so wie man sie zur Analyse nothwendig hat, zu erhalten. Auch auf der Grube *Herrnseegegen* im wilden Schazbach habe ich das Vorkommen von Kupferindig, als Ueberzug auf Kupferkies, beobachtet.

Verhalten vor dem Löthrohre.

Für sich auf Kohle erhitzt, brennt er mit blauer Flamme und giebt schwefelige Säure uns. Im Kolben und in der offenen Röhre entwickelt er schwefelige Säure und es sublimirt sich viel Schwefel.

Die geröstete Masse schmilzt bei stärkerer Erhitzung auf Kohle unter Aufwallen, indem sie glühende Tropfen ausstößt. Sie bleibt auch in der inneren Flamme flüssig, nur wird sie dickflüssiger und wirft die glühenden Tropfen noch weiter umher.

Mit *Soda* giebt das Geröstete ein Kupferkorn.

Einigemal bemerkte ich beim Erhitzen auf Kohle einen schwachen Bleirauch, und bei der Auflösung in Phosphorsalz Eisenreaction. Die Stückchen waren ohne Zweifel unrein.

Analyse.

Ich bemühte mich so viel wie möglich reine Stückchen auszulesen. Es gelang mir, 1,133 Gramme zur chemischen Untersuchung zusammenzubringen. Indessen gewahrte ich mit dem Vergrößerungsglase einzelne glänzende Punkte von messinggelber Farbe, die wahrscheinlich von einer äußerst kleinen Menge Kupferkies herrührten.

Das Mineral wurde in Salpetersäure aufgelöst

und die Lösung zur Trockenheit verraucht, wobei etwas schwefelsaures Blei zurückblieb. Die Schwefelsäure wurde nun durch salpetersauren Baryt ausgefällt, dann der überschüssig zugesetzte Baryt durch schwefelsaures Natron entfernt und das Kupfer durch Hydrothion ausgeschieden. Das Schwefelkupfer wurde durch Salpetersäure wieder aufgelöst und die Lösung durch Kalilauge zersetzt. Die Flüssigkeit, aus welcher das Kupfer durch Hydrothion war geschieden worden, wurde erhitzt, mit etwas Salpetersäure versetzt und gekocht, um das Eisen in Oxyd zu verwandeln und nach dem Erkalten durch Ammoniak gefällt.

Auf diese Weise wurde der Hausbadener Kupferindig zerlegt in:

Kupfer	„	64,773	„	1 M. G.	66,67
Schwefel	„	32,640	„	1	33,33
Blei	„	1,046			100,00
Eisen	„	0,462			
		<u>98,921</u>			

Dieser Untersuchung zufolge ist der Kupferindig einfach Schwefelkupfer. Blei und Eisen gehören nicht zur Mischung, wie die Löthrohr - Versuche zeigten. Vertheilt man den Verlust und das, was die fremden Beimengungen betragen, unter die beiden Bestandtheile, so stimmt das Resultat sehr genau mit der angeführten Berechnung überein. Der Kupferindig wäre demnach dieselbe Verbindung von Schwefel und Kupfer, die man durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mittelst Hydrothion erhält. Ich digerirte eine kleine Quantität mit warmem Wasser. Barytsolution zeigte darin Spuren von Schwefelsäure an. Es findet wohl bei Kupferindig, wie bei künstlichem einfach Schwefelkupfer, an der Luft eine allmähliche Säuerung Statt.

Zur Krystallographie mit Beziehung auf Optik.

B e i t r ä g e

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

1. Ueber die Krystallform und über das optische Verhalten des wasserhaltigen Kochsalzes.

(Mit Abbildungen.)

Dieses Salz ist früher von *Lowitz* und neuerlich von *Fuchs* (vergl. dieses Jahrb. Bd. 17. H. 2. S. 205.) untersucht, eine genauere Entwicklung der daselbst angegebenen Eigenschaften jedoch nicht überflüssig gemacht worden. Es verdient dieses Salz schon deshalb eine allgemeinere Aufmerksamkeit, weil es von dem gewöhnlichen Kochsalz in chemischer physikalischer und geometrischer Hinsicht sich so auffallend unterscheidet; denn während jenes wasserfrei, luftbeständig, ohne Wirkung auf polarisirtes Licht und einfach tessularisch ist, zeigt sich das andere stark gewässert, so dafs es in mittlerer Luft-Wärme wie Eis schmilzt, ist von grofser optischer Wirksamkeit und zusammengesetzter prismatischer Form. Die sehr kalten Tage dieses Winters (1827) verschafften mir klare, vollständig ausgebildete, über Zoll-lange Krystalle davon. Doch ist die Untersuchung mit Schwierigkeiten verknüpft, weil sie stets im Kalten geschehen mufs, und auch so die einzelnen Stücke bei der leisesten Berührung mit der Hand leicht trüb und un-

durchsichtig werden. Einmal matt geworden und ihres Wassers entledigt, behalten sie auch in einer höheren Temperatur ihre Form bei *); aber bei genauerer Betrachtung zeigt sich dann ihr Inneres aus lauter mikroskopischen Kochsalzwürfeln zusammengesetzt. Ihre Durchsichtigkeit verschwindet auch augenblicklich, wenn sie in concentrirte Säuren, vorzüglich Schwefelsäure getaucht, in das Vacuum gestellt oder mit salzsaurem Kalke zusammengebracht werden; mit Firniß überzogen behalten sie dieselbe viel länger.

Die Messung der Winkel geschah mit dem gewöhnlichen und mit dem Reflexionsgoniometer; die ungünstigen Bedingungen, unter denen sie vorgenommen werden mußte, erlaubte jedoch keine bis auf Minuten gehende Genauigkeit. Der Form nach gehören die Krystalle in das prismatische System von *Mohs*. Die Grundgestalt derselben, eine ungleichschenklige vierseitige Pyramide ist Taf. I. Fig. 3. gezeichnet.

$P = 132^\circ; 114^\circ; 85\frac{1}{2}^\circ$. $a:b:c = 1:\sqrt{3,128}:\sqrt{1,812}$

Einfache Gestalten: $P(P)$; $P + \infty(a)$; $P\bar{r} + \infty(b)$; $P\bar{r} + \infty(c)$.

Charakter der Combinationen: Prismatisch.

*) Dieser Fall tritt bei vielen verwitternden, oder einen ihrer Bestandtheile durch allmähliche Entweichung verlierenden Körpern ein. So behalten die Schwefelkiese, nach Verlust ihres Schwefels in Brauneisen verwandelt, ihre frühere Form noch bei. Umgekehrt sah ich Anhydrit-Massen bei Bex, die, obgleich sie durch Aufnahme von Wasser schon in Gyps übergegangen waren, ihr würfelartiges Gefüge noch erhalten hatten. Wenn bei anorganischen Dingen je von einem Gegensatze zwischen Leben und Tod zu reden wäre, so müßte es hier seyn, wo die rein ausgedrückte Gestalt mit dem ihr nun fremden, gleichsam leichenähnlichen Stoff nur zufällig noch zusammenhängt.

Gewöhnliche Comb. 1) $P.P\bar{r} + \infty.P\bar{r} + \infty$. (Wenn hier, wie häufig der Fall ist, die beiden hintern Flächen von P fehlen, und der Krystall auf $P\bar{r} + \infty$ aufliegt, so hat er die Gestalt einer sechsseitigen Tafel.

2) $P.P + \infty.P\bar{r} + \infty.P\bar{r} + \infty$ (T. I. Fig. 4).

Die Theilbarkeit ist besonders deutlich nach der Richtung von $P\bar{r} + \infty$, so daß sich sehr dünne Blättchen ablösen lassen.

Nach der gleichen Richtung sind auch die optischen Verhältnisse am leichtesten zu beobachten. Dünne Blättchen, wie sie theils beim ersten Anschiefen sich oft darbieten (die Krystalle liegen beinahe immer auf der Fläche), theils durch Spaltung erhalten werden, zeigen im polarisirten Lichte die lebhaftesten Farben, ohngefähr und in den gleichen Phasen wie der zweifachige Glimmer; dickere Krystalle geben zwei Systeme farbiger Ringe zu erkennen, deren scheinbare Axen einen sehr großen Winkel, von etwas über 120° mit einander machen, und deren Farbenfolge einem besondern Gesetze zu gehorchen scheint. Purpur und Gelb herrschen in demselben, wie in den merkwürdigen Krystallen des Seigneten Salzes vor.

Die Krystalle, welche zu vorstehender Untersuchung gedient hatten, legte ich wieder in die Salzlauge, aus welcher sie angeschossen waren, in der Hoffnung, einige Flächen beim Fortwachsen ausgebildeter zu erlangen. Wie ich sie am 19ten Februar, an welchem Tage die Kälte hier bis auf -19° R. gestiegen war, wiederum betrachtete, bemerkte ich eine Menge nadelförmiger, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll langer Krystalle, welche sich um die vorigen angesetzt hatten.

Es waren regelmässige sechsseitige Säulen, (soviel sich nach dem Augenmaße unter dem Mikroskop beurtheilen liefs), zum Theil sechsflächig zugespitzt. Sie liefsen sich senkrecht auf die Axe mit glatten Flächen leicht entzweibrechen, verwitterten in trockener Luft, zerflossen in der Wärme, aber lange nicht so schnell und vollständig als die ersteren. Aufgelöst in Wasser und mit Reagentien geprüft, zeigten sie sich aus salzsaurem und schwefelsaurem Natron zusammengesetzt, krystallisirten auch daraus beim Verdunsten, in Kochsalzwürfeln und Glaubersalzsäulen.

Diese Beobachtung dürfte in gedoppelter Hinsicht von Wichtigkeit seyn. Denn erstens wird dadurch das Vorhandenseyn eines bisher unbekanntes wasserhaltigen Doppelsalzes des Natron mit Schwefelsäure und Salzsäure dargethan. (Ein Doppelsalz von kohlensaurem und phosphorsaurem Natron ist in *Poggendorfs Ann. d. Ph.* 1826. 4. St. IX. beschrieben). Eine quantitative Bestimmung war mir nicht erlaubt, da der gröfsere Theil der Nadeln zur vorläufigen Untersuchung verbraucht war, und bei etwas höherer Temperatur sich durchaus keine neuen mehr bilden wollten. In den natürlichen Salzwässern und Mineralquellen ist dieses Doppelsalz wahrscheinlich in flüssiger Form enthalten, und möchte sich in concentrirten Laugen bei gehörigem Kältegrad dem aufmerksamen Auge wohl öfter krystallisirt darbieten. Dafs das krystallisirte Glaubersalz oft Kochsalz mechanisch eingeschlossen enthalte, und ebenso umgekehrt, ist eine bekannte, hier nicht zu verwechselnde Erfahrung. Sodann ist es auffallend, dafs aus derselben

Auflösung gewöhnlichen Kochsalzes, aus der bei 8—10° Kälte prismatische Krystalle sich ausschieden, von der reinsten chemischen Zusammensetzung, (nach der Beobachtung von *Fuchs* die ich bestätigt fand *), bei einer noch einmal so niedern Temperatur nun rhomboëdrische erschienen, welche die geringe der Flüssigkeit beigemischte Menge Glaubersalzes sich angeeignet und in sich aufgenommen hatten. So wirkt das Spiel der Verwandtschaften eben so gesetzmäßig in den tieferen Stufen der Erkältung, als seine Thätigkeit in gesteigerten Hitzgraden gesetzlich wechselnd schon längst sich bewährt hat.

2 Merkwürdige optische Eigenschaft des salpetersauren Natrons.

Dafs dieses Salz seiner Form nach mit der Grundgestalt des Kalkpaths übereinstimme, ist schon von Andern bemerkt worden und sicher ist diese Isomorphie eine sehr räthselhafte Erscheinung; aber neu und höchst überraschend war mir die Erfahrung, welche ich kürzlich an demselben machte, *dafs seine doppelte Strahlenbrechung wohl noch einmal so stark ist, als die des Doppelpaths*, von dem man bisher annahm, dafs seine lichttheilende Kraft unter allen Sub-

*) Eine ähnliche Erfahrung habe ich schon mehrere Winter hindurch an dem Mangan gemacht. Wenn nämlich der unreine, käufliche Braunstein mit Schwefelsäure gekocht und die etwas in die Enge gebrachte Auflösung einer starken Kälte ausgesetzt wird, so schiefsen daraus wasserhelle, oder schwach röthlich gefärbte Krystalle von schwefelsaurem Manganoxydul an, welche keine Spur von Eisen enthalten. Auch die Form derselben scheint mir noch nicht gehörig gekannt zu seyn, und ich werde bei einer andern Gelegenheit sie umständlich beschreiben.

stanzen die größte sey. Durch mehrfache Versuche überzeugte ich mich, daß in dem genannten Salze, eben so wie in jenem Fossile, nur in einem stärkeren Grade, das Vermögen der doppelten Polarisation und der farbigen Ringbildung bei Schnitten senkrecht auf die Axe, vorhanden sey, und sobald ich im Besitz größerer Krystalle, als mir bisher zu Gebote standen, seyn werde, werde ich auch die numerischen Verhältnisse aller dieser Eigenschaften aufstellen. Da der Natronsalpeter genau dieselben und eben so leicht zu erhaltende Spaltungsflächen hat wie der Kalkspath, sich aber viel leichter schneiden und poliren läßt: so ist hiermit jedem Naturforscher ein überaus einfaches Mittel dargeboten, sich und andere von den Gesetzen der doppelten Brechung und Polarisation genau zu unterrichten. Wahrscheinlich hätte diese Lehre, wäre sie von der Beobachtung dieses Salzes ausgegangen, einen rascheren Lauf genommen, und anders hätte der Ruf *Bartholin's* geklungen, der, als er sie zuerst bei dem Spathe von Island machte, ausrief *): „das sey ein Schauspiel gänzlich neu auf der Erde, welches in Island begraben lag, damit Griechenland einst es nicht erriethe;

*) Vgl. meine Geschichte der Krystallkunde S. 43. — In mehreren der neuesten chemischen Lehrbüchern wird angegeben, daß der Natronsalpeter an der Luft feucht werde; diese Eigenschaft würde seiner Anwendung zu optischen Zwecken sehr im Wege seyn. Ich habe jedoch an Krystallen desselben, die mehrere Wochen an feuchter Luft gelegen, keine Spur von Wasseranziehung bemerkt. Nur ein sehr leichtes Anlaufen und Trübwerden der Oberfläche, welches aber die Durchsichtigkeit nicht störte und auch leicht entfernt werden kann, schien Statt zu finden.

auf das die, welche alle Kenntniss von den Sinnen hernehmen, die Wahrheit mit Augen ergreifen, welche sie mit dem Verstande nicht fassen können, und erfahren, wie des Lichtes Strahlen nicht geschwächt werden im Norden durch die Kälte, sondern vielmehr sich verdoppeln.“ Es ist nun bemerkenswerth, das das salpetersaure Natron beinahe im äussersten Süden, in Peru, in unerschöpflicher Menge natürlich sich vorfindet *). Vielleicht das seine eben angegebenen Besonderheiten die Veranlassung sind, das es von nun an in den Fabriken in grossen und klaren Krystallen dargestellt werde.

3. *Ueber die Form der isochromatischen Curven in den ein- und zweiaxigen Krystallen, und über einige neue Vorrichtungen sie zu beobachten.*

(Mit Abbildungen.)

Der Gegensatz zwischen Geist und Natur ist es, an dessen Ausgleichung sich die Denker und Forscher aller Zeiten abmühen. Während wir die Natur in uns aufnehmen, ihre unendliche Mannigfaltigkeit übersehen wollen, trachten wir auch, unsern Verstand in sie hineinzutragen, sie zu begreifen, zu erklären. Da nun der Geist sich hauptsächlich in mathematischen Anschauungen freithätig, schöpferisch fühlt, so ist er vor Allem geneigt, diese Betrachtungen auf die Natur anzuwenden und, gelingt es ihm, ihr auf solchem Wege etwas abzugewinnen, mit der Kraft, die in ihr lebendig ist, sich gleichsam zu messen. Trifft es sich nun, das die Geschöpfe menschlichen Denkens mit den ewigen Formen der Natur

*D) S. dies. Jahrb. 1822. I. (Bd. IV. der N. R.) S. 450.

übereinkommen, und der Geist von den Bildern seines innern Schauens sinnliche Abbilder in ihr erkennt, dann ist er fröhlich, eine leise Stimme sagt ihm, hier ist die Stelle, wo jener uralte Gegensatz friedlich sich ausgleicht, ja erlischt. Darum ist das Reich der Krystalle, wo die Geometrie sich gewissermaßen verkörpert hat, eine so wichtige, so anziehende Erscheinung; darum ist es so erhebend zu bemerken, wie in den Bahnen der himmlischen Körper nicht weniger, als in den Wölbungen der Meereswellen, oder in den Biegungen der Brennlinien spiegelnder Flächen, sich die Figuren verwirklichen, die lange vor, und unabhängig von der Kenntnifs jener Phänomene, der forschende Geist erfunden und berechnet hatte. Dahin müssen wir nun auch die farbigen Zeichnungen zählen, welche eben so lebhaft als regelmäfsig bei den meisten der krystallisirten Körper im polarisirten Lichte sich darstellen, und deren Entwicklung nicht nur darum Aufmerksamkeit verdient, weil sie einen der verborgensten und zartesten Vorgänge der Natur festhält und zerlegt, sondern weil sie zugleich nachweist, wie auch hier früh erdachte Linien und Bilder der Geometrie im Innern der starren Materie sich vergegenwärtigen.

Bei der folgenden Darstellung habe ich die Ansichten *Biot's* über die mobile Polarisation zu Grunde gelegt, und setze die Kenntnifs derselben der Hauptsache nach voraus. Ich bin mit den Einwendungen, welche sich gegen sie, selbst in Frankreich, erhoben haben, wohl bekannt, und bin auch weit entfernt, sie als die wahrhaft gültige, die Thatsachen vollständig erklärende zu betrachten; ich meine vielmehr,

dafs eine ganz andere, aus einer anderen Denkweise entspringende, möglich sey, welche ohne willkührliche Voraussetzungen der Natur selbst ihr Geheimnifs abläuscht, und den tiefer Blickenden überzeugt. Bis jedoch eine solche sich gestaltet und in Einzelnen ausgebildet hat, darf es wohl erlaubt seyn, sich an eine Hypothese zu halten, die, weil sie die Erscheinungen an einen mathematischen Faden zusammenreihet, bestimmte Ausdrücke und Formeln zuläfst, welche, einmal aufgefunden, sich leicht in die Sprache einer jeden andern Erklärungsart übersetzen lassen.

Die zum Würfelgeschlecht gehörigen Krystalle, in welchen nur durch Druck oder Erhitzung sich vorübergehend Lichtfiguren erzeugen, so wie die Erscheinungen in schnell abgekühlten Gläsern und organischen Substanzen, bleiben, ihrer Unbestimmbarkeit und Wandelbarkeit wegen, von der folgenden Betrachtung ausgeschlossen; hierdurch wird jedoch ihrem allgemeinen physischen Werthe, so wie ihrem Einflusse auf eine künftige umfassende Behandlung nicht das Mindeste benommen.

I. *Einaxige Krystalle.*

Alle regelmäfsig gebildeten Salze und Mineralkörper, die sich auf ein Quadratoktaëder, ein Rhomboëder, ein sechsseitiges Prisma oder eine sechsseitige Pyramide, als Grundgestalt, zurückführen lassen, zeigen in Blättchen, die senkrecht auf die Hauptaxe, welche zugleich Axe der doppelten Lichtbrechung ist, geschnitten oder abgelöst sind, im polarisirten Lichte eine Anzahl von Farbenringen, durch welche sich ein schwarzes Kreuz hinzieht. In der Richtung der Axe selbst, so wie in der Ebene der ursprüng-

lichen Polarisation, als in der darauf senkrechten, ist die Depolarisation nicht vorhanden, daher das schwarze Kreuz; da aber in das Auge nicht ein paralleler Lichtbündel, sondern ein divergirender Strahlenkegel gelangt, so erleiden die mit der Axe einen Winkel bildenden Strahlen eine Depolarisation, deren Stärke von der Gröfse jenes Winkels, von der Kraft der Axe und von der Oscillation der einzelnen homogenen Strahlen abhängt. Die hieraus entspringenden Farbenringe sind kreisrund, weil die angegebene Wirkung gleichförmig um die ganze centrale Axe eintritt; aber die Farbenfolge wird von verschiedenen Bedingungen modificirt und fällt nicht immer mit der Scala der Newton'schen Ringe zusammen. Diese Abweichung wird in der folgenden Abtheilung noch bemerkbarer, und ich werde in einer besondern Abhandlung sie näher betrachten. Die Zahl der Krystalle, an welchen sich diese Verhältnisse darstellen, oder doch mit Leichtigkeit wahrnehmen lassen, ist nicht groß. Von den natürlichen habe ich sie bis jetzt nur im Doppelspath, Quarz, Beryll, Turmalin, Glimmer und Apophyllit; von den künstlichen im unterschwefelsauren Kalk *) und Blei und salpetersaurem Natron beobachtet.

*) Vgl. dies. Jahrb. 1826. II. S. 242., wo aber, durch ein Versehen, „attractiv wie Bergkrystall“ statt „repulsiv wie Kalkspath“ steht. Der Apophyllit ist (nächst dem Glimmer) der einzige von Natur nach der Richtung der Hauptaxe blätterige, zu unserm Behuf dienliche, einaxige Körper. Die neulichst in besonderer Gröfse und Schönheit am Harze aufgefundenen lassen die beinahe schwarzen Ringe in dickeren Stücken sehr gut sehen. Unter den vielen, von *Fassa*, *Utön*, *Faroër*, die ich untersuchte, konnte ich die Erscheinung nicht wahrneh-

Zur Beobachtung ist der Taf. I. Fig. 5. und 6. vorgestellte einfache Apparat hinreichend. ab ist eine Zange von Messingblech, von der Breite eines Zolles, c und e sind zwei vorn geschwärtzte Scheiben desselben Metalls, in welchen die Turmalinplatten d und f eingefügt sind und zwischen welche der zu beobachtende Krystall gelegt wird. Durch die halbkreisförmigen Zwingen g werden die Scheiben in ihren vertieften Rändern festgehalten, doch so, daß sie ziemlich leicht in ihrer Ebene umgedreht und nach Entfernung der Zwingen herausgenommen werden können.

Da bei einer Umdrehung der Scheibe c oder e um 90° die entgegengesetzte Polarisation eintritt, so erscheinen alsdann die Ringe mit den Ergänzungsfarben, und in der Mitte ein weißes Kreuz. Beim Quarze zeigt sich jedoch ein blaues Kreuz, welches von den ihm eigenthümlichen, durch Drehung hervorgebrachten Farben herrührt. Am schönsten und vollständigsten lassen klare Kalkspathplatten die ganze Erscheinung sehen. Da nicht jeder Gelegenheit hat, sich dieselben auf die gehörige Weise schleifen und poliren zu lassen, so will ich ein Verfahren angeben, nach welchem man in jedem kleinen oder großen Spaltungsstück, ohne alle Vorbereitung, die

men, welche Brewster (*Edinb. Philos. Journ.* I. 1.) von den beiden ersteren angiebt, daß sie nämlich das zusammengesetzte Ansehen, wie Taf. II. Fig. 9. zeigen, und daß das Mittelstück a eine Axe, die anderen Vierecke b, b', b'', b''' jedes zwei Axen hätten mit einer Neigung von 34° . Im verwitternden Albin lasse sich zuweilen das noch unverseht vorscheinende Mittelstück mit bloßen Augen von den anderen unterscheiden.

Ringe hervorbringen kann. In Taf. I. Fig. 7. bedeuten *aa* und *bb* zwei gehörig gestellte Polarisationspiegel, *cc* eine unten mit einer ebenen Glasscheibe verschlossene und mit Wasser gefüllte Röhre, *d* der an einem Stäbchen *e* mit Wachs befestigte Krystall, durch den man nach der Richtung der Axe *fg* das Licht einfallen läßt. Während man in den Spiegel *a* sieht, ändert man, mittelst des in der Hand gehaltenen Stäbchens, die Stellung des Krystalls so lange ab, bis er der Axe entlang sich auflöst, dann wird man zu gleicher Zeit die herrliche Farbenerscheinung erblicken. Die Flüssigkeit ebnet gewissermaßen die Pole des Rhomboëders, so daß die mit der Axe parallel einfallenden Strahlen beinahe ohne Brechung zum Auge gelangen.

II. *Zweiaxige Krystalle.*

Hierher sind alle diejenigen zu zählen, als deren Grundgestalt man ein rhombisch verzogenes oder schief gestelltes Oktaëder, oder auch ein Prisma mit rautenförmiger oder schief angesetzter Endfläche anzunehmen genöthigt ist. Ihre Zahl ist sehr groß, weil viele der natürlichen, und bei weitem die meisten der künstlichen Krystalle zu dieser Abtheilung gehören. Sie haben zwei Axen nach deren Richtung die doppelte Strahlenbrechung null ist, und nach welchen sich einzeln für sich die angeführten Farbenbilder entwickeln. Aber die Wirkungssphäre der einen greift in die der andern hinüber, und so ergibt sich eine gegenseitige Abhängigkeit, welche für die Form und Farbenfolge der Ringe von großem Einflusse ist. Um diesen Wechselbezug genau zu erforschen, muß man nicht nur die Lage, sondern auch

die absolute GröÙe des Neigungswinkels kennen, welchen die beiden Hauptaxen (die als mittlere angesehen werden von den, um Weniges von einander divergirenden, einzelnen Axen der homogenen Farbstrahlen) mit einander bilden. Die mit manchen Schwierigkeiten verknüpfte Ausmüttelung derselben, hat bisher von noch nicht sehr vielen die genaue Angabe erlaubt. In folgender Tabelle sind die meisten, oder doch glaubhaftesten der bereits gefundenen Axenneigungen zusammengestellt. *)

Kohlensaures Blei	„	„	3° 0' „
Salpeter	„	„	5 15 „
Talk	„	„	7 24 „
(Perlmutter	„	„	11 28) „
Baryt-Hydrat	„	„	13 18 „
Glimmer, gewisse Arten	„	„	14 0 „
Arragon **)	„	„	18 18 „
Blausaures Kali	„	„	19 34 „
Cymophan	„	„	27 51 „
Anhydrit	„	„	28 7 „
Borax	„	„	28 42 „
Glimmer v. Zinnwalde	„	„	30 28 20''
Schwefelsaure Magnesia	„	„	37 24 „
Schwefelsaurer Baryt	„	„	37 42 „
Tinkal	„	„	38 48 „
Salpetersaurer Zink ohngefähr	„	„	40 0 „
Glimmer, russischer	„	„	40 41 55
Stilbit	„	„	41 42 „
Schwefelsaurer Nickel ***)	„	„	42 4 „

*) Sie sind größtentheils aus den Arbeiten von Brewster, wenige aus Biot's, und meinen eigenen Untersuchungen entnommen.

**) Da dieser wohl immer nur in Zwillingen vorkommt, so zeigt er vier Systeme von Ringen, wie ich in Poggend. Ann. (1826.) Bd. VIII. S. 250. angegeben habe.

***) Brewster (Edinb. Philos. Journ. V. 1. u. Gilb. Ann. d. Ph. IX. 2. S. 165.) giebt noch an, daß er in einem Krystall den äußeren Theil als einaxig, den inneren als zwei-

Kohlensaures Ammonium	»	43° 24'	»
Schwefelsaurer Zink	»	44 28	»
Glimmer, gewisse Arten	»	45 0	»
Lepidolith	»	45 0	»
Benzoesaures Ammonium	»	48 8	»
Topas, weißer	»	49 1	20"
Schwefelsaures Ammonium	»	49 42	»
Zucker	»	50 0	»
Schwefelsaurer Strontian	»	50 2	»
Schwefelsalzsaures Magnesia-Eisen	»	51 16	»
Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia	»	51 22	»
Phosphorsaures Natron	»	55 20	»
Comptonit, ohngefähr	»	56 0	»
Gyps	»	60 0	»
Salpetersaures Silber	»	62 16	»
Dichroit	»	62 50	»
Feldspath	»	63 0	»
Topas, gelber	»	64 14	2
Schwefelsaures Kali	»	67 0	»
Kohlensaures Natron	»	70 1	»
Eisensaures Blei	»	70 25	»
Citronen-Säure	»	70 29	»
Weinsteinsaures Kali	»	71 20	»
Weinsteinsäure	»	79 0	»
Weinsteinsaures Kali-Natron	»	80 0	»
Kohlensaures Kali	»	80 30	»
Cyanit	»	81 48	»
Chlorsaures Kali	»	82 0	»
Salzsaures Kupfer	»	84 30	»
Epidot, ohngefähr	»	87 0	»
Peridot	»	87 56	»
Unterschwefelsaures Natron	»	89 22	»
Bernsteinsäure, ohngefähr	»	90 0	»
Schwefelsaures Eisen	»	90 0	»

axig mit einer Neigung von nur 3° gefunden habe, die einaxigen hätte aber *Fyfe* als ein Doppelsalz von Nickel und Kupfer erkannt. Nun geht aus den Untersuchungen von *Brooke* und *Haidinger* (*Poggend. Ann.* VI. 2. u. Jahrb. 1826. II. 261.) hervor, daß es wirklich zwei reine, beinahe gleich zusammengesetzte, Nickelsalze giebt, wovon das eine pyramidal, also einaxig ist, und aus einer sauren Lösung anschiefst; das andere aus der wässerigen, prismatisch, also zweiaxig ist und der Form nach fast ganz mit der des Zinkvitriols übereinkommt.

Alle diese Körper zeigen in Ebenen, senkrecht auf einer der Axen, ein System kreisrunder Farbringe, durch deren Mitte ein dunklerer Strich sich hinzieht. Beim Zucker und unterschwefelsauren Natron sind hiezu die natürlichen Spaltungsflächen hinreichend. *) Ist die Ebene etwas gegen eine Axe geneigt, (wie z. B. beim unterschwefelsauren Baryt) so weichen die Ringe von der Kreisform mehr oder minder ab. Ist die Ebene senkrecht auf die Zwischenlinie, welche den Axenwinkel halbirt (wie die Durchgänge beim Glimmer und Topas) so erscheinen zwei Systeme von Ringen, deren Gestalt von der Kreisform weit abweicht, und mit deren Untersuchung sich ein eben so großer Physiker als Mathematiker beschäftigt hat. **) Das Folgende ist größtentheils ein Auszug aus derselben.

Die Beobachtung der Ringe geschieht am besten im Salpeter, weil bei einer mäßigen Dicke die ganze Erscheinung sich in einem Felde von 10° , ohne störenden Einfluß der Refraction und des schiefen Ein-

*) Eben so beim chromsauren Kali, welches jetzt von den Fabriken in sehr großen Krystallen geliefert wird. Diese stellen gewöhnlich Zwillinge vor, und zeigen drei sehr deutliche Durchgänge, von denen der mit der breitesten Fläche parallel gehende in mehr oder minder dicken, hochroth durchsichtigen Blättchen die bemerkte Erscheinung gewährt.

**) *J. F. W. Herschel on the action of crystallized bodies on homogeneous light. Philos. Transact. for 1820. I. p. 45—100.* Die obige Untersuchung ist hier S. 79 u. f. enthalten. Da sie zwischen andern, mehr theoretischen Sätzen versteckt liegt, so scheint sie beinahe übersehen worden zu seyn, so ein hohes Interesse sie auch gewährt. Den andern wichtigen Theil jenes Aufsatzes werde ich in eine folgende Abhandlung aufnehmen.

fallens übersehen läßt. Betrachten wir hier die Ringe, erleuchtet durch homogenes Licht, oder durch Hülfe eines rothen Glases bei gemeinem Lichte, so ist offenbar ihre allgemeine Form ein eingedrücktes symmetrisches Oval, welches keine gerade Linie in mehr als vier Puncten treffen kann, und welches, durch Veränderung eines gewissen constanten Parameters, in einem Zustande gänzlich concav ist wie 1 in Taf. II. Fig. 10; dann sich etwas verflacht, wie 2; dann eine kleinste Ordinate und Puncte entgegengesetzter Krümmung erlangt, wie 3; dann einen Knoten, wie 4; hierauf sich in zwei conjugirte Ovale trennt, wie 5; welche zuletzt sich zu den Polen P, P' als conjugirten Puncten zusammenziehen. Schon dieser Ueberblick zeigt die große Aehnlichkeit der Formänderung der Linie vierter Ordnung, welche den Geometern unter dem Namen der *Lemniscata* so wohl bekannt ist. *) Ihre Gleichung ist

$$(x^2 + y^2 + a^2)^2 = a^2(b^2 + 4x^2)$$

wenn der Parameter b gradweise von ∞ bis 0 abnimmt, und $2a$ die constante Entfernung zwischen den Polen ist. Um nun durch genaue Messungen die Identität dieser Linie mit der der Ringe nachzuweisen, wurde ein vollkommner Salpeterkrystall rechtwinklig auf seine Axe geschnitten, auf einen gehörigen Apparat befestigt und das System der Ringe durch eine Linse auf einen Schirm in ein dunkles Zimmer projicirt. Hierbei können sie zu jeder Ausdehnung vergrößert, mit Muße von mehreren zugleich nach

*) Vielleicht möchte es manchem hier angenehm seyn, die schöne Entwicklung dieser Linie nachzusehen in *H. W. Brandes Lehrbuch der höheren Geometrie* I. S. 170.

allen ihren Phasen beobachtet, gemessen, und mit äußerster Genauigkeit durch einen Pinsel ausgezogen werden. Auf einem mit ebenem Papier bespannten Rahmen wurden nun die Oerter der successiven Maxima für rothe Strahlen sorgfältig aufgetragen. Wurde dann der Schirm weggenommen, so war eine Reihe von Lemniscaten durch Punkte niedergelegt, welche die gleichen Pole hatten, und einen gemeinschaftlichen Punkt in jeder, der da, wo die Farben am entschiedensten waren, gewählt wurde. Diese so gezeichneten Linien fielen nun mit den geometrisch construirten zusammen. Die graphische Construction dieser Curven ist nämlich sehr erleichtert durch die elegante Eigenschaft der Lemniscata, daß das Rectangel zwischen zwei Linien, die aus den Polen an irgend einen Punkt A der Peripherie gezogen sind, eine unveränderliche GröÙe nach der ganzen Ausdehnung der Curve ist. Dieses ist leicht aus ihrer Gleichung herzuleiten, und der Werth dieses constanten Rectangels in jeder Curve ist durch ab ausgedrückt. Wir müssen nun untersuchen, wie der constante Parameter b variirt, beim Uebergang von Ring zu Ring. Zu dem Ende entwarf *Herschel* die Ringe wie zuvor, aber bloß durch rothes Licht beleuchtet; und nachdem er die successiven Oerter der Minima der Erleuchtung ausgezogen, auch die Pole angelegt hatte, fand er die Werthe von ab , in den verschiedenen Lemniscaten, wie in folgender Tabelle:

Ordnungen der Minima, n	Beobachtete Wer- the von $a b$ in Quadratrollen	Unterschiede	Werthe von $a b$ berechnet nach der Formel $a b$ $= 1,59 \times n$	Abweichung der beobacht. Werthe von $a b$ von dem berechneten
0	0,00		0,00	0,00
1	1,62	1,62	1,59	- 0,03
2	3,165	1,545	3,18	+ 0,02
3	4,69	1,525	4,77	+ 0,03
4	6,27	1,58	6,36	+ 0,09
5	7,87	1,60	7,95	+ 0,08
6	9,56	1,69	9,54	- 0,02
7	11,09	1,53	11,13	+ 0,04
8	12,77	1,68	12,72	- 0,05
9	14,33	1,56	14,31	- 0,02
10	15,93	1,60	15,90	- 0,03
		Mittel 1,59		

Die Zahlen in der 5ten Columne sind so klein, daß sie vollkommen zu dem Schlusse berechtigen, daß (die Werthe von $a b$ und also auch) der Parameter b in arithmetischer Progression mit der Ordnung der Ringe wachse; oder in andern Worten, daß die Zahl der Perioden der alternirenden Polarisation, (oder Oscillation) die vollendet werden in einem gegebenen Raume ($= 1$) durch ein Lichtmolecul, das irgend einen Punct M in der Projection irgend eines Ringes bildet, proportional ist dem Rectangel der Entfernungen PA , $P'A$ dieses Punctes von den zwei Polen. Wenn wir nun unsern Blick auf Krystalle ausdehnen, in welchen die Entfernung zwischen den Axen beträchtlich ist, so dürfen wir mit Grund erwarten, daß der gewöhnliche Uebergang, welcher Statt findet in analytischen Formeln, von dem Bogen zu seinem Sinus, wenn wir von einer Ebene zu einer sphärischen Oberfläche uns wenden, sich gültig zei-

gen werde. Ist dieses der Fall, so haben wir für ein und alle Mal *)

$$\psi(\vartheta, \vartheta') = \sin. \vartheta \cdot \sin. \vartheta'$$

Die Natur der isochromatischen Curve für die n^{te} vollendete Periode wird ausgedrückt seyn durch die Gleichung

$$\sin. \vartheta \cdot \sin. \vartheta' = \frac{n}{k t} \cdot \cos. \varphi = n h \cdot \cos. \varphi, \text{ wenn man } h \text{ für } \frac{1}{k t} \text{ setzt.}$$

Ist die Platte senkrecht auf die optische Axe geschnitten:

$$\cos. \varphi = \frac{\cos. \vartheta + \cos. \vartheta'}{2 \cdot \cos. \alpha}$$

und folglich: $\sin. \vartheta \cdot \sin. \vartheta' = \frac{n}{2 k t \cdot \cos. \alpha} (\cos. \vartheta + \cos. \vartheta')$

Um diese Formel durch einen Versuch zu prüfen, ward ein Blättchen Glimmer gewählt, dessen Dicke 0,023078 Zoll betrug, mit dem Brechungsindex von 1,50. Nachdem dieses genau auf einem eingetheilten Apparat im Azimuth 45° befestigt war, wurden, mit Hilfe des rothen Glases, die Maxima und Minima des außerordentlichen Strals zwischen den Polen beobachtet.

*) Wenn nämlich ϑ, ϑ' die Winkel bedeuten, welche der einfallende Strahl mit beiden Axen macht; k den constanten Factor der doppelten Strahlenbrechung; t die Dicke der Platte; φ den Winkel der Refraction (also $\frac{t}{\cos. \varphi}$ die Länge des Weges im Krystall): so ist n die Zahl der vollendeten Perioden $= \frac{k t}{\cos. \varphi} \cdot \psi(\vartheta, \vartheta')$, worin der zweite Factor irgend eine, noch unbestimmte, Function von ϑ, ϑ' anzeigt. (Vgl. die angez. Abh. S. 67.)

Werthe von n Ordnung der Ringe	(Einfallswinkel	Brechungswinkel	Werthe von ϑ'	Werthe von ϑ	Werthe von h	Abweichung vom Mittel
0	85° 8' 30"	22° 31' 0"	0° 0' 0"	45° 2' 0"	0,032952	- 0,000195
0,5	82 55 20	21 14 40	1 16 20	43 45 40	0,035622	+ 0,000475
1	80 34 40	19 49 30	2 41 30	42 20 30	0,033095	- 0,000112
1,5	28 15 40	18 24 0	4 7 0	40 55 0	0,033327	+ 0,000180
2	25 34 20	16 43 30	5 47 30	39 14 30	0,033148	+ 0,000001
2,5	22 46 20	14 57 15	7 33 45	37 28 15	0,033058	- 0,000089
3	19 35 40	12 55 10	9 35 50	35 26 10	0,033026	- 0,000124
3,5	15 48 40	10 27 50	12 3 10	32 58 50	0,033010	- 0,000137
4	10 48 50	7 11 10	15 19 50	29 42 10	0,033147	
					Mittel.	

h wurde berechnet nach der Formel $\frac{\sin. \vartheta. \sin. \vartheta'}{n. \cos. \varphi}$,
 und die Kleinheit in den Abweichungen vom Mittel
 beweist die Beständigkeit dieses Coëfficienten, und

die Richtigkeit der Annahme: $\sin. \vartheta \times \sin. \vartheta'$ als den allgemeinen Werth von $\psi (\vartheta, \vartheta')$. Hiermit stimmen nun auch die, auf anderen Wegen gefundenen, Resultate *Biot's* überein, nach welchen für die Geschwindigkeit des außerordentlichen Strals in den zweiaxigen Krystallen

$$v^2 = V^2 + \alpha \cdot \sin. \vartheta \times \sin. \vartheta'.$$

Um nun die Ringe und die sie begleitenden Erscheinungen mit Leichtigkeit und Schärfe zu beobachten, habe ich den in Taf. II. Fig. 11. vorgestellten Apparat eingerichtet; *abcdef* stellen dieselben Theile wie Taf. I. Fig. 6 dar, nur daß die beiden Arme der Zange hier auf dem, hinten mit einer Handhabe *o* versehenen, Lineale *hh* näher und ferner gestellt und durch die Schrauben *q*, *r* befestigt werden können. *) Die kleine Zange *g*, welche den Krystall aufnimmt, leicht herausgenommen werden kann und beim Einstecken durch eine Feder unten ange-drückt wird, dreht sich in der doppelten Hülse *s*, *t*, wovon erstere an dem Lineale *hh*, die andere an einem breiten, vorn mit einem Nonius *m* versehenen

*) Auch hier kann man, wie ich anderwärts gezeigt habe, statt der Turmalinplatten, oder wenigstens statt einer, Platten von Dichroit nehmen. Von allen Körpern, die entweder im gemeinen oder polarisirten Lichte nach verschiedenen Richtungen verschiedene Farben zeigen, fand ich, außer jenen beiden, besonders etwas dunkeln, keinen zur vollständigen Polarisation geschickt. In manchen Fällen war mir eine gehörig geschliffene doppelconvexe Linse von Doppelpath überaus dienlich. — Das Instrument ist hier in seiner natürlichen Größe abgebildet. Ein geschickter hiesiger Mechanicus, *Thomas*, hat es sorgfältig gearbeitet, und würde auf Verlangen die Anfertigung von noch mehreren übernehmen.

Radius k sich befindet. Dieser Radius bewegt sich auf einem Halbkreise ii dessen Durchmesser gegen $7''$ beträgt. Der Umkreis ist von $5''$ zu $5''$ eingetheilt, und der Mittelpunkt fällt genau mit dem Mittelpunkte der Drehung von g zusammen. Will man bloß die Ringe beobachten, so wird, nach vorläufiger Stellung der Krystallplatte und bei langsamer Drehung an dem Stifte l , ein System nach dem andern zum Vorschein kommen. Bei starkem Tageslicht wird auf die Röhre p noch eine kleine in Messing gefasste, und an einem Stift befestigte Scheibe von mattgeschliffenem Glase, oder auch eine doppelconvexe Linse, deren Brennweite nach g reicht, eingesteckt. Vermittelst letzterer kann man auch, mit einer leicht zu erdenkenden Vorrichtung am Sonnenmikroskop, die Ringe in ein dunkles Zimmer projiciren. Beim Beobachten wird noch, zur Abhaltung fremden Lichtes, über $a b$ eine messingene Kappe gehängt. Will man aber auch die Entfernung der Axen messen, so wird das Sehezeichen $n n$ aufgesteckt, dessen oberer Theil verschiebbar ist, aber durch eine kleine Feder gehalten wird. Man stellt den Krystall so, daß das eine System der Ringe im Gesichtsfelde liegt und der mittlere schwarze Strich gerade in die Mitte von $n n$ fällt, zugleich muß der Nonius, der halbe Minuten anzeigt, auf Null stehen. Wird nun die Drehung bei l so lange allmähig fortgesetzt, bis das zweite System erscheint, und der Mittelstrich wieder in $n n$ eintrifft, so wird die von dem Nonius auf dem Halbkreis abzulesende Zahl der Grade den scheinbaren Winkelabstand der beiden Axen anzeigen. Um den wirklichen zu erhalten, muß noch der durch

die Brechung der Krystallplatte entspringende Winkel abgezogen werden. Es ist hier nicht der Ort auszuführen; wie man von kleinen Bruchstücken, als womit man es hier meist zu thun hat, den Index der Brechung finden könne; es wäre gut, wenn wir von recht vielen Substanzen nur erst den scheinbaren Axenwinkel kennten. Die hier angegebene Art der Beobachtung, mit deren Handgriffen man sich leicht vertraut machen kann, erlaubt, wegen der Leichtigkeit sie in Kurzem zu wiederholen, eine ziemliche Genauigkeit. Ich habe gefunden, daß sie in mehreren Fällen bis auf Minuten mit andern, durch indirecte aber feinere Mittel erlangten, übereinstimmte.*) Bei ganz kleinen Krystallstückchen bediene ich mich statt g des Einsatzes g' in Taf. II Fig 12. In dem äußern Kreise b dreht sich, vermöge des Stiftes d , der innere c . Die kleine Zwinge e geht in eine Schneide aus, in die sich, beim Herumdrehen, der obere Theil von d hineindrückt, dadurch öffnet sich das Zängelchen f , in das man nun den Splitter bringt, ihm die erforderliche Stellung giebt und auf die oben beschriebene Weise die Beobachtung anstellt.

*) Ich meine hier hauptsächlich das Verfahren *Biot's*, der in dünnen Krystallblättchen, welche die Axen in ihrer Ebene enthalten, die entstehenden Farben bei einer bestimmten Neigung beobachtet, und für zwei dergleichen die Zahlen, die ihnen in den Newton'schen Ringen zukommen, bemerkt und, weil das Verhältniß dieser Zahlen dem gleich ist, welches die Formel $\frac{k \cdot t \cdot \sin. \vartheta}{\cos. \varphi}$

(auf die beiden beobachteten Einfallswinkel angewendet) giebt, aus der erlangten Gleichung die Werthe von ϑ und ϑ' findet. Hierbei muß nun, außer dem Index der Brechung, auch noch die Dicke des Blättchens t und der Factor der doppelten Brechung k bekannt seyn.

4. *Ueber einen Gegensatz in dem Verhalten der zweiaxigen Krystalle zur Erwärmung. *)*

Die besonderen Erscheinungen, welche unkrySTALLISIRTE Körper (wie Glas, Obsidian, Kopal, Gummi) durch heftigen Druck oder Erwärmung im polarisirten Lichte zeigen, ließen vermuthen, daß unter ähnlichen Umständen auch krySTALLISIRTE eine geänderte Beziehung zum Lichte verrathen würden. Mit dem Drucke nun gelang es *Brewster'n* bei ein- und zweiaxigen (wie Kalkspath, Quarz, Topas) nicht, **) und dieses Mißlingen scheint ihn von Versuchen in erhöhter Temperatur abgehalten zu haben. Als ich vor einiger Zeit Gypsblättchen, welche ein schönes Roth darboten, erwärmte, so fand ich, daß, bei zunehmender Erwärmung, die Farben in der Ordnung der Ringe aufwärts, bis zum Gelben, stiegen und beim Erkalten wieder zur ersten Farbe herabsanken. Ich schloß hieraus folglich auf eine durch die Wärme veränderte Lage der optischen Axen, und als ich mehrere Gypsplatten, welche ich durch den hiesigen sehr geschickten Mechanicus *Deicke* senkrecht auf die optische Zwischenlinie hatte schneiden lassen, langsam erwärmend im polarisirten Lichte untersuchte: so sah ich die beiden Axen sich all-

*) Aehnliche Erfahrungen machte unlängst Herr Professor *Mitscherlich* in Berlin. Vgl. *Poggendorfs Ann.* (1826.) B. VIII. S. 519. d. Red.

**) Vgl. dessen Abhandlung in den *Philos. Transact. for* 1816. S. 167. Auch beim stärksten Druck durch Schrauben erhielt er nicht die leiseste Veränderung. *I have applied in direction both of their neutral and depolarising axes forces so great, as to break the shoulders of all the champs that were employed.*

mällig nähern, ja beinahe endlich in eine einzige zusammenfallen. Ebendasselbe beobachtete ich auch an Salpeterplatten. Der gelbe Topas hingegen zeigte ein umgekehrtes Verhalten; denn hier gingen bei allmäliger Erhitzung die Axen aus einander. Bei dem weißen Topas jedoch konnte ich weder die eine noch die andere Veränderung mit Bestimmtheit erkennen. Sicherlich werden diese, an sich noch isolirten, Facta ein weites Feld zu interessanten Untersuchungen und Schlüssen öffnen, welche dann auch entscheiden werden, ob sich wirklich zwei Reihen convergirender und divergirender Krystalle, welche Gyps und gelben Topas zu ihren Repräsentanten haben, ergeben werden, wie Kalkspath und Quarz an der Spitze der repulsiven und attractiven Reihen stehen. Zugleich mit dem Zusammentreten oder Auseinanderweichen der Ringe findet eine bemerkenswerthe Veränderung ihrer Farben Statt, worüber ich in der oben erwähnten, bald erscheinenden Abhandlung ein Mehreres anführen werde.

U e b e r
die progressive Compression des Was-
sers durch hohe Grade von Kraft,
*nebst einigen Versuchen über die Com-
pression anderer Fluida,*

v o n
J. P e r k i n s . *)

(Der Königlichen Societät zu London mitgetheilt von *W. A. Wollaston*; gelesen am 15. Juni 1826.)

Da der Apparat zur Compression des Wassers, welchen ich in einer, am 29. Juni 1820 der Akademie vorgelegten, Abhandlung angegeben, nun vollständig ausgeführt worden, so will ich zuerst seine Einrichtung, dann einige damit angestellte Versuche beschreiben. Taf. II. Fig. 1. zeigt einen Durchschnitt der bei den Versuchen gebrauchten Maschine. *A* ist ein Cylinder von Kanonenmetall (*gun metal*), dessen Länge 34" und dessen äußerer Durchmesser $13\frac{1}{2}$ " beträgt; *B* ist der Recipient des Compressionsapparates von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und 29 Zoll Länge; *C* ist der Körper einer Stahlpumpe (*barrel of a steel pump*) von $8\frac{1}{2}$ Zoll Länge und $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser, auf dessen äußerer Seite eine 7 Zoll lange Schraube geschnitten ist, wodurch er in dem Apparate befestigt wird. *D* ist der Stiefel der Pumpe von $\frac{5}{8}$ Zoll Durchmesser und, mit Ausnahme einer conischen Erweiterung an dem Boden und an der Spitze dessel-

*) Aus den *Philosophical Transactions* 1826. Part III. S. 341
— 347. übersetzt von L. F. Kämtz.

ben allenthalben von gleicher Weite; in dem Conus am Boden befindet sich das Ventil *E*, welches sich nach innwendig öffnet. *F* der stählerne Kolben paßt sehr genau in den Stiefel der Pumpe und ist an dem untern Ende zu einer halb elliptischen Schaale ausgearbeitet, mit sehr dünnem Rande, durch dessen Elasticität der Kolben, während er hinab gedrückt wird, wasserdicht schließt, so daß keine Liederung (*stuffing*) nöthig ist. Der Hebel *G*, welcher sich in dieser Ansicht hinter der Pumpe zeigt, gehört zu dem, die Stärke der Compression anzeigenden Apparate. Taf. II. Fig. 2. zeigt einen Durchschnitt desselben. *A* ist eine cylindrische Röhre, welche mit dem Recipienten des Compressionsapparates in Verbindung steht, und deren Durchschnitt $\frac{1}{4}$ eines Quadratzolles beträgt. Die Anzahl der Pfunde, welche auf den in diese Röhre gehenden Kolben mittelst des Hebels *G* drücken, zeigt direct die Anzahl der Atmosphären, welche zur Compression angewendet werden. Da nämlich die Arme des Hebels in dem Verhältniß von 10 zu 1 stehen und das Gewicht desselben durch den Haken *O* und das über Rolle gehende Gewicht, Fig. 1. aufgehoben wird: so zeigt jedes in die Schaale gelegte Pfund eine 10 Atmosphären betragende Verstärkung des Druckes an.

Um die Verminderung zu messen, welche das Volumen des Wassers erleidet, wurde ein Glas-Piesimeter von folgender Einrichtung angewandt (Taf. II. Fig. 3). Ein cylindrisches Gefäß von etwa 4 Z. Länge und $\frac{3}{4}$ Z. Durchmesser geht in eine gut calibrirte Röhre von 9 Z. Länge und etwa $\frac{1}{8}$ Z. innerem Durchmesser aus. Wurde die Menge des Quecksilbers

abgewogen, welches in dem vollen Gefäße und welches in einem gegebenen Theile der Röhre Raum fand: so zeigte sich, daß das erstere Quecksilber - Volumen so groß war, als dasjenige, welches die Röhre bis zu einer Länge von 190 Zoll angefüllt hätte. Taf. II. Fig. 4. zeigt einen Durchschnitt von dem unteren Theile dieses Piesimeters (Druckmessers). *Dist* eine Stahlplatte, an welcher sich eine sehr empfindliche Feder befindet, (Taf. II. Fig. 5.) jedoch von hinreichender Kraft die Lage zu behalten, in welche sie durch den Druck gebracht ist, so daß sie hiedurch die Größe der bewirkten Compression anzeigt. Soll der Versuch angestellt werden, so wird die Röhre des mit Wasser gefüllten Gefäßes, in welchem sich die Stahlplatte und die Feder befindet, umgekehrt, und in ein Gefäß mit etwas Quecksilber gestellt. (Taf. II. Fig. 6.). Beide werden hierauf in den Recipienten des Compressionsapparates gestellt und dieser mit Wasser von einer Temperatur von 50° F. gefüllt. Hierauf wird die Stahlpumpe *C* festgeschraubt, bis ihr oberes Ende, welches etwas länger ist, als die Schraubenspindel in eine Vertiefung des Cylinders von etwa $\frac{1}{4}$ Zoll Tiefe tritt, in deren Boden sie sehr gut einpaßt. Um indessen noch eine bessere Verschließung zu erzeugen, wurde zwischen beide ein Stück Leder gelegt.

War dieses geschehen, so wurde das Gestell, an welchem der Kolben und der Schwengel der Pumpe befestigt waren, an den Cylinder geschraubt; etwa ein halber Zoll von dem oberen Ende war die Pumpe glockenförmig ausgeschweift (*was bell-mouthed*), damit der Kolben, welcher ganz aus der Pumpe hervortritt, besser aufgenommen werden könnte. Da-

durch, daß der Kolben bei jedem Hube herausgezogen wird, werden zwei Vortheile erreicht: es läßt sich dadurch nämlich die Pumpe auf eine sehr einfache Art mit Wasser füllen, und sodann empfängt der Kolben bei jedem Hube einen Theil des Oeles, welches auf der Oberfläche des Wassers in dem Gefäße *M* schwimmt, was bei hohen Drucken einen großen Vortheil gewährt. Der Kolben *F* zieht sich zusammen, hinabgepreßt in die glockenförmige Mündung der Pumpe, welches, nebst dem Drucke des Wassers auf das Innere des Kolbens, macht, daß hier ein sehr vollkommener Schluß ist. War alles gehörig eingerichtet, so wurde die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, und sobald sich zeigte, daß der beabsichtigte Druckgrad mittelst des Ventiles hervorgebracht worden, wurde der Druck allmählig wieder aufgehoben, indem man die Pumpe *C* losschraubte. Wurde hierauf das Piesimeter aus dem Compressionsapparate herausgenommen, so zeigte sich, daß die Feder mehr oder weniger in der Röhre in die Höhe gestiegen war. Der größte Druck, welcher mit diesem Apparate angewandt werden konnte, betrug 1000 Atmosphären. Um indessen (obgleich mit geringerer Schärfe) auch höhere Druckgrade zu versuchen, nahm ich ein anderes, innwendig vollkommen cylindrisches Piesimeter von 8 Z. Länge, welches an seinem oberen Ende durch eine eingekittete Glasscheibe verschlossen war. (Taf. II. Fig. 7.). Diese Röhre füllte ich mit Wasser, und unterwarf sie einem Drucke von 2000 Atmosphären. Wurde dieser Versuch sehr oft wiederholt, so ergab sich im Mittel, daß die 8 Zoll lange Wassersäule um $\frac{2}{3}$ Zoll oder um $\frac{1}{12}$ ihrer Länge comprimirt wurde.

Mit demselben Apparat stelle ich auch Beobachtungen über die Compression anderer Fluida an. Das merkwürdigste Resultat, welches ich fand, zeigte sich bei der concentrirten Essigsäure; war diese nämlich durch einem Druck von 1100 Atmosphären comprimirt, so war sie sehr schön krystallisirt, mit Ausnahme von etwa einem Zehntel des Fluidums, welches bei näherer Untersuchung sehr wenig sauer sich zeigte.

Ich gebrauchte hierauf diesen Apparat zur Compression der Gase.

Ein Gasometer *B* wurde zur Hälfte mit Wasser angefüllt; dann wurde es umgekehrt und in eine Röhre *A* gestellt (Taf. II. Fig. 8.); bei einem Drucke von 500 Atmosphären wurde die Luft sämmtlich vom Wasser verschluckt, und es entband sich keine Luft, wenn der Druck entfernt wurde *).

*) Ich will hierbei an einen ältern Versuch erinnern, wo die Luft ebenfalls vom Wasser absorhirt wurde, aber nach Aufhebung des Druckes in den gasförmigen Zustand zurückging. Péron, welcher den Capitän Baudin auf seiner Reise nach dem großen Ocean als Naturforscher begleitete, führte während dieser Expedition, außer seinen regelmäßigen meteorologischen Beobachtungen, sehr viele Versuche über die Temperatur des Meeres, sowohl an der Oberfläche, als in der Tiefe, aus. Nachdem er seine Untersuchungen über diesen Gegenstand mitgetheilt hat, fährt er fort: (*Voyage de découvertes aux terres australes exécuté sur les corvettes, le Géographe, le Naturaliste et la goëlette, le Casuarina. Partie historique, rédigé en partie par feu F. Péron et continué par Louis Freycinet. 4. Paris 1826. p. 344.*) „Zum Schlusse dieses Theiles meiner Beobachtungen über die Physik der Erde will ich noch von einer sehr merkwürdigen und, wie es scheint, völlig unbekanntem Erscheinung sprechen, welche ich bei dem letzten Versuche zwischen den Wendekreisen in einer Tiefe von 2144 Fufs wahrnahm. An die-

Da ich vermuthete, daß selbst Glas bei einem solchen Drucke Wasser durchlasse, so nahm ich eine

selbe Schnur, an welche das Thermometer gebunden war, befestigte ich eine Flasche von schwarzem Glase; die mit Kork gut zugestopft war und welcher sodann mit Siegellack bestrichen wurde; das Ganze wurde noch durch ein Stück getheerter Leinwand fester gehalten. Ich wünschte zu erfahren, welchen Einfluß der ungeheure Druck des Wassers in dieser Tiefe ausüben würde. Nach dem Herausziehen war die Flasche noch unbeschädigt aber voller Wasser; ungeachtet der von mir getroffenen Vorkehrungen war der ganze Stöpsel nach innen getrieben, mit Ausnahme der getheerten Leinwand, durch welche das Wasser wie durch ein Sieb hindurch gegangen zu seyn schien. Die geringe Temperatur in der Tiefe des Meeres gab sich auch beim Anfassen dieser Flasche kund; sie war sehr kalt, und als ich sie abgetrocknet hatte, schlugen sich die in der Atmosphäre befindlichen Dämpfe sehr schnell auf den Wänden derselben nieder.“

„Folgende Erscheinung ist indessen wohl die merkwürdigste: Das im Innern der Flasche befindliche Wasser hatte weder seine gewöhnliche Farbe, noch seine gewöhnliche Durchsichtigkeit; es war trübe und weißlich; endlich schien es wie moussirender Champagner-Wein zu gähren. Von dieser Erscheinung überrascht, goß ich etwas von diesem Wasser in ein Glas; nachdem ich es einige Augenblicke geschüttelt hatte, erhielt es seine gewöhnliche Farbe und Durchsichtigkeit wieder. Der Geschmack desselben war sehr salzig; ich goß etwas davon auf das Verdeck des Schiffes: der Erfolg war derselbe, als wenn etwas verdünnte Säure über einen kalkartigen Körper gegossen wird. Ich stöpselte hierauf die Flasche zu und schüttelte das Wasser stark: beim Öffnen wurde dieses sehr lebhaft zwei oder drei Fuß weit geschleudert, gerade so, wie bei sehr gutem Biere. Ich wiederholte diesen Versuch zum zweiten Male: das Resultat war dasselbe, nur wurde das Wasser weniger heftig und weniger weit fort getrieben. Ich sehe mich veranlaßt, hier zu bemerken, daß alles dieses öffentlich, auf dem Verdecke, in Gegenwart der ganzen Equipage geschah. Die Verwunderung der Zuschauer, so wie meine eigene, war sehr groß.“ Er erklärt sodann diese Erscheinung da-

kleine Glasflasche mit gut eingeschrägtem Stöpsel; nachdem dieselbe 15 Minuten lang einem Drucke von 500 Atmosphären ausgesetzt worden war, zeigte sich im Innern derselben keine Spur von Feuchtigkeit. Bei einem Drucke von 800 Atmosphären wurde die Flasche ganz zerbrochen.

Während meiner Versuche über die Compression der atmosphärischen Luft mittelst desselben Apparates, dessen ich mich zur Compression des Wassers bedient hatte, zeigte sich mir ein merkwürdiges Phänomen, welches mich veranlafte, den Versuch weiter auszudehnen. Es fing nämlich die Luft bei einem Drucke von 500 Atmosphären an zu verschwinden, offenbar durch partielle Liquefaction, wie daraus hervorgeht, daß das Quecksilber mit seiner Oberfläche nicht in gleichem Niveau stand. Bei einem Drucke von 600 Atmosphären erfüllte das Quecksilber etwa $\frac{1}{8}$ von dem Volumen der Röhre; bei 800 Atmosphären betrug diese Größe $\frac{1}{3}$, bei 1000 Atmosphären war dieselbe $\frac{2}{3}$ und es zeigten sich kleine Tropfen auf der Oberfläche des Quecksilbers; bei 1200 Atmosphären erfüllte dieses $\frac{3}{4}$ der Röhre und es zeigte sich ein schönes durchsichtiges Fluidum auf der Oberfläche des Quecksilbers, dessen Volumen etwa $\frac{1}{2000}$ von dem der Luftsäule betrug. *)

durch, daß das Wasser durch die Poren des Stöpsels in die Flasche eingedrungen, hierdurch das Entweichen der Luft verhindert und diese, bei dem hohen Drucke, vom Wasser aufgenommen worden sey. Aehnliche Erscheinungen, jedoch nicht unter Anwendung so starker Drucke, erzählt *Niels Hertzberg* im *Magazin for Naturvidenskaberne* 1825. Heft I. p. 75—82. K.

*) Vergl. hiemit *Faraday's* Bemerkungen in diesem Jahrbuche 1826. I. p. 225. K.

Sodann wurde das Gasometer mit Kohlenwasserstoffgas gefüllt und die Mündung desselben in Quecksilber gesetzt; bei 40 Atmosphären fing es an tropfbar zu werden und bei 1200 Atmosphären war das Ganze tropfbar.

Diese offenbare Condensation von Gasen wurde zuerst im Januar 1822 wahrgenommen; Mangel an chemischen Kenntnissen, wodurch ich verhindert wurde, die Beschaffenheit der erhaltenen Fluida zu untersuchen, hielten mich von der Fortsetzung der Versuche ab. Da diese Untersuchung späterhin von Männern aufgenommen wurde, welche ausreichendere Kenntnisse besitzen, so bedaure ich nicht, daß ich die Versuche nicht mit so großen Kräften, wie ich sie anwenden konnte, fortgesetzt habe.

Es war meine Absicht das Gesetz der Condensation von Gasen bei hohen Drucken zu bestimmen; da indessen der Apparat für die Compression des Wassers, welcher an seinem untern Ende sehr empfindlich seyn muß, keinesweges geeignet ist, um die höheren Grade der Compression der Gase anzuzeigen, so ist erforderlich, daß erst ein passender Apparat für diese Versuche construirt werde. Diese Untersuchung hoffe ich in Zukunft mittheilen zu können. *)

*) Auch schon gegenwärtige Abhandlung wird unseren Lesern willkommen seyn, in Bezug auf die analogen Untersuchungen *Oersted's* in Bd. VI. d. n. R. S. 332 u. ff.; und selbst für den Chemiker ist sie von Interesse, da sie den Apparat kennen lehrt, durch welchen *Perkins* die so äußerst merkwürdige Krystallisation der Essigsäure durch bloßen Druck bewirkte, worauf schon früher Bd. IX. d. n. R. S. 361. aufmerksam gemacht wurde. *d. Red.*

Folgende Tafel giebt die Größe der Compression an einer 190 Zoll langen Wassersäule für jeden Druck von 10 Atmosphären.

Atmosphären	1/2-Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll
10	0,176	0,191	0,200	„	„
20	0,350	0,367	0,380	0,390	„
30	0,522	0,540	0,550	0,560	„
40	0,665	0,680	0,693	0,700	0,715
50	0,784	0,800	0,810	0,825	0,840
60	0,927	0,943	0,950	0,970	0,991
70	1,026	1,040	1,055	1,067	1,090
80	1,170	1,190	1,200	„	„
90	1,265	1,285	1,300	1,327	1,333
100	1,385	1,400	1,420	1,440	1,465
110	1,485	1,495	1,537	1,560	„
120	1,585	1,595	1,617	1,647	„
130	1,650	1,670	1,685	1,700	1,745
140	1,780	1,790	1,800	1,830	„
150	1,880	1,893	1,915	1,967	„
160	1,990	2,010	2,025	2,040	2,070
170	2,050	2,090	2,120	2,140	2,150
180	2,190	2,200	2,233	2,267	„
190	2,267	2,291	2,360	2,370	„
200	2,395	2,413	2,470	2,480	„
210	2,427	2,495	2,515	2,530	„
220	2,550	2,570	2,593	2,630	2,700
230	2,643	2,650	2,687	2,710	2,763
240	2,715	2,740	2,750	2,770	2,783
250	2,800	2,870	2,890	2,977	„
260	2,923	2,953	2,970	2,990	„
270	3,035	3,050	3,060	3,090	3,100
280	3,060	3,110	3,120	3,150	3,170
290	3,157	3,205	3,230	3,240	„
300	3,297	3,320	3,365	3,373	„
310	3,420	3,450	3,460	3,480	„
320	3,450	3,490	3,500	3,567	„
330	3,595	3,615	3,653	„	„
340	3,641	3,650	3,710	3,733	3,770
350	3,720	3,767	3,780	3,791	3,813
360	3,785	3,823	3,863	3,887	„
370	3,847	3,880	3,895	3,910	3,933

Atmosphären	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll
380	3,980	4,000	4,800	4,129	„
390	4,018	4,080	4,140	4,150	4,159
400	4,133	4,170	4,210	4,220	4,231
410	4,245	4,258	4,268	4,320	4,350
420	4,353	4,365	4,445	4,450	4,456
430	4,360	4,460	4,480	4,470 ^{*)}	4,518
440	4,490	4,500	4,580	4,555	4,565
450	4,543	4,570	4,585	4,653	4,700
460	4,660	4,670	4,700	4,730	4,795
470	4,753	4,760	4,813	4,827	4,833
480	4,810	4,815	4,880	4,900	4,910
490	4,950	4,963	5,010	5,040	„
500	5,010	5,085	5,110	5,120	5,160
510	5,110	5,147	5,170	5,180	5,241
520	5,150	5,270 ^{*)}	5,255	5,267	5,280
530	5,260	5,275	5,340	„	„
540	5,355	5,363	5,393	5,413	5,500
550	5,397	5,443	5,491	5,513	5,587
560	5,530 ^{*)}	5,583 ^{*)}	5,620	5,635	5,653
570	5,510	5,545	5,570 ^{*)}	5,650	5,730
580	5,680	5,700	5,765	5,830 ^{*)}	5,865
590	5,710	5,737	5,751 ^{*)}	5,820	5,850
600	5,831	5,860	5,913	5,930	6,000
610	5,897	5,940	5,955	5,991	6,120
620	5,960	6,013	6,070	6,100	6,140
630	5,977	6,020	6,040 ^{*)}	6,145	6,171
640	6,150	6,186	6,230	6,247	6,258
650	6,170	6,193	6,280	6,310	6,325
660	6,230	6,330	6,397	6,410	6,423
670	6,333	6,421	6,440	6,470	6,590
680	6,400	6,491	6,563	6,600	6,620
690	6,500	6,555	6,627	6,643	6,681
700	6,653	6,670	6,713	6,747	6,813
710	6,720	6,740	6,731	6,795	6,813
720	6,725	6,750	6,770	6,870	6,950
730	6,855	6,880	6,951	6,965	7,040
740	6,900	6,980	7,037	7,080	7,093
750	6,961	6,991	7,040	7,080	7,121
760	7,050	7,110	7,177	7,211	7,224

^{*)} Im Original 4,570 statt 4,470. — ^{*)} Ist wohl 5,170.

^{*)} Wahrscheinlich 5,430. — ^{*)} Wahrscheinlich 5,483. ^{*)} Vielleicht 5,670. — ^{*)} Wohl 5,851. — ^{*)} Wohl 6,140. — ^{*)} Wohl 5,730.

Atmosphären	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll	Zoll
770	7,187	7,209	7,216	7,275	7,343
780	7,247	7,280	7,320	7,350	7,450
790	7,370 ²⁾	7,400 ⁷⁾	7,450	7,470	7,550
800	7,350	7,375	7,450	7,491	7,445
810	7,410	7,480	7,497	7,570	7,627
820	7,540	7,587	7,610	7,690	7,745
830	7,563	7,590	7,737	7,745	7,815
840	7,723	7,760	7,840	7,857	7,940
850	7,775	7,810	7,867	7,885	7,920
860	7,843	7,860	7,943	7,955	7,990
870	7,870	7,920	7,940 ⁶⁾	8,033	8,160
880	8,027	8,005	8,130	8,150	8,180
890	8,050 ²⁾	8,040	8,080	8,147	8,173
900	8,110	8,170	8,260	8,290	8,385
910	8,237	8,247	8,277	8,360	8,393
920	8,377 ³⁾	8,350	8,400	8,443	8,460
930	8,327 ⁴⁾	8,420	8,490	8,525	8,580
940	8,500	8,540	8,590	8,627	8,640 u. 8,670
950	8,480 ⁵⁾	8,550	8,637	8,650	8,660
960	8,650	8,680	8,710	8,767	8,880
970	8,710	8,735	8,800	8,870	8,900
980	8,800	8,825	8,890	8,940	8,970
990	8,847	8,880	8,938	9,000	9,100
1000	8,855	8,973	9,005	9,076	9,100

Bei manchen Drucken sind in der obigen Tafel nur die Resultate von drei oder vier Versuchen angegeben; dieses rührt daher, daß in diesem Falle zwei oder mehr Versuche übereinstimmten, und daß ich nicht aufzeichnete, welches diejenigen Compressionen waren, die ich mehrmals erhielt.

¹⁾ Wohl 7,310 oder 7,270.

²⁾ Wohl richtiger als 8,500 des Originals.

³⁾ Wahrscheinlich ist 8,317 oder 8,277 zu lesen.

⁴⁾ Wohl 8,427. ⁵⁾ Wohl 8,580. ⁶⁾ Wohl 8,040.

⁷⁾ Wohl 7,300. — Einige andere wahrscheinliche, aber weniger bedeutende, Druck- (oder Beobachtungs-) Fehler bleiben unangezeigt. *d. Red.*

Zur medicinischen und Zoochemie.

1. *Analyse ungewöhnlicher menschlicher Blasensteine,*

vom

Geh. Hofrath und Ritter Dr. *Wurzer* in Marburg.

In *Marburg* und dessen Umgegend sind *Harnsteine* selten; die Concretionen, wovon indess hier die Rede ist, kommen aus der Leiche eines Unglücklichen, aus dem 3 und eine halbe Stunde von hier entfernten Städtchen *Rauschenberg*, welcher seit seinem 8. Jahre hieran litt, und (im Mai 1826) unter namenlosen Schmerzen, im 26. Jahre seines Lebens, daran gestorben ist. Ich verdanke diese Steine der Güte des Herrn Dr. *Adam*, welcher die Section der Leiche vorgenommen hat. Es befanden sich in der Blase ihrer zwei; der grössere wog 8 und der kleinere fast 4 Loth, als sie herausgenommen wurden. Das Gewicht beider hatte sich aber vermindert, als ich sie erhielt. Sie sollen früher weich und mit einem Käsemolken ähnlichen Schleime bedeckt gewesen seyn. Der grössere (untere) Stein hatte die Form des untern Theils der Blase angenommen, und stand über der *Symphysis oss. pubis* und dem Bogen der beiden Schambeinknochen (wovon der Stein ganz den Eindruck hatte) $\frac{1}{2}$ Zoll hoch. Auf dieser Erhöhung lag der kleinere Stein völlig passend. Die Vereinigungsflächen waren ganz glatt; die äussere Fläche beider war aber rauh, und beide waren gelblich-weiß.

Chemische Untersuchung.

1) Vor dem Löthrohre wurden sie gelblich,

teter Schleim, welchem eine Spur von *Eisen* und mehrere Körnchen *Kieselsand* beigemischt waren.

9) Um mich von des letztern Natur mit Bestimmtheit zu überzeugen, stellte ich damit noch folgende *Löthrohr*-Versuche an:

a) Von *Phosphorsalz* ward derselbe in sehr geringer Menge aufgelöst, und das Glas blieb bei der Abkühlung *klar*.

b) Von dem *Natron* wurde derselbe unter starkem Brausen zu einem *klaren* Glase aufgelöst.

c) Mit *Kobaltsolution* gab er eine *schwach-bläuliche* Farbe, die durch einen größern Zusatz von *Kobalt dunkelgrau* wurde.

Der *größere* Stein bestand aus

Phosphorsaurem Kalk	„	„	„	36,024
Phosphorsaurem Talk-Ammoniak	„	„	„	25,980
Kohlensaurem Kalk	„	„	„	4,240
Kieselsand	„	„	„	0,320
Eisen	„	„	„	0,188
Harz	„	„	„	0,844
Eiweißstoff und Schleim, mit einer Spur salzsauren Salzes	„	„	„	1,141
Animalischem, in Wasser, Alkohol und Säuren unauflöslicher, Stoff	„	„	„	24,296
Feuchtigkeit	„	„	„	6,067
				99,100.

In dem *kleinern* Steine fanden sich dieselben Bestandtheile; aber nicht ganz in demselben quantitativen Verhältnisse. Diefs mag wohl in den Steinen selbst nicht selten der Fall seyn, und daher können vielleicht zuweilen Verschiedenheiten in den Resultaten eintreten, je nachdem man dieses oder jenes Stück eines Steins zur Analyse wählte. —

Eine ähnliche Zusammensetzung eines menschlichen Blasensteins, wie diese waren, ist mir bis jetzt nicht bekannt geworden.

2. Bemerkungen über die Steine, welche in menschlichen Saamenbläschen gefunden werden,

von

Collard de Martigny.

(A. d. Journ. de Chimie médic. März 1827. S. 133. übersetzt von Fr. W. Schweigger-Seidel.)

Man stößt zuweilen auf Concretionen in den Saamenbläschen, wovon *Vanderwiel*, *Meckel*, *Valentin*, *Hartmanns*, *Blegny* u. a. m. interessante Beispiele berichten; aber mir ist nicht bekannt, daß man bis jetzt jemals die chemische Natur derselben studirt habe. Da ein Mitglied der anatomischen Gesellschaft mir einige solcher, noch in ihrem natürlichen Behälter, dem Saamenbläschen, befindlicher Concretionen zukommen liefs, so habe ich mich mit deren Untersuchung beschäftigt.

Es waren sieben an der Zahl, verschieden in Gestalt und Gröfse; der größte Theil derselben war sehr klein, unregelmäßig gestaltet, pyramidale, abgestumpfte Polyëder mit 3, 4 bis 7 Seitenflächen von ungleicher Gröfse bildend; die größte war fast von der Gröfse einer mittelmäßigen Erbse. Das Trocknen verminderte ihr Volumen; sie besaßen eine braune Farbe, waren geruchlos und von fadem Geschmack, halb durchsichtig, ziemlich hart, sehr wenig elastisch, leicht zerbrechlich, von glasähnlichem Bruche und einem specifischen Gewichte, welches dasjenige des destillirten Wasser etwas übertraf.

Eine dieser Concretionen auf glühende Kohlen geworfen, schwoll auf und stiefs, unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle, einen starken Geruch nach verbranntem Horne aus, woraus ich folgerte, daß sie zu ei-

nem großen Theile aus einem thierischen Stoffe bestehen. Drei Tage lang in kaltem Wasser liegend, wurden diese Concretionen weich, undurchsichtig und schwollen ein wenig auf. Als sie nach einander mit kochendem Wasser, Aether, kaltem und siedendem Alkohol behandelt wurden, widerstanden sie der Einwirkung dieser Agentien gänzlich. Ein Theil derselben, welcher der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen wurde, schien sich nicht darin aufzulösen; dagegen löste er sich leicht im kaustischen Kali auf.

Aus diesen und einigen anderen Versuchen, deren Anführung zwecklos seyn würde, glaube ich schliessen zu dürfen, daß diese Saamensteinchen aus einer geringen Menge Eiweiß, aus eingetrocknetem, festgewordenen Mucus und einigen Spuren von Salzen bestehe, deren Natur bei einer so geringen Menge dieser Substanzen schwierig zu bestimmen ist.

3. *Chemische Untersuchung der im Rückenmarkskanale befindlichen Flüssigkeit,*

von

L a s s a i g n e.

(Nach den *Ann. de Chim. et de Phys.* Dec. 1826. S. 440. und dem *Journ. de Chim. médic.* Jan. 1827. S. 11. mitgetheilt von *Fr. W. Schweigger-Seidel.*)

In einer Abhandlung, welche *Magendie* vor wenigen Monaten dem Institute vorlegte, bewies er, gegen die Meinung vieler Aerzte, daß die Flüssigkeit, welche bei der Section kurz zuvor an Krankheiten verstorbener Menschen häufig im Rückenmarkskanale sich vorfindet, kein pathologisches Product sey, sondern auch bei plötzlich verstorbenen Menschen und bei Thieren, die man in dieser Absicht ge-

tödtet, angetroffen werde; und zwar in um so größerer Menge, je schneller dem Tode die Untersuchung folge, während nach einem größeren Zeitraume jene Flüssigkeit gänzlich absorhirt worden zu seyn schien. In einer andern am 4ten Dec. 1826 gehaltenen Vorlesung erklärte sich dieser Physiolog über den Nutzen dieser Flüssigkeit und über die Dienste, welche sie in der thierischen Oekonomie leistet. Zum Unterschied von den übrigen thierischen Flüssigkeiten nannte er sie Hirn - Rückenmarks - Flüssigkeit (*liquide céphalo-rachidien*), ein Name, welcher die Theile des Organismus bezeichnet, in welchen sie sich befindet.

Als *Magendie* die Richtigkeit dieser Thatsache von Neuem darthat an einem Pferde, in der königl. Veterinärschule von *Alfort*, in Gegenwart einer großen Menge von Zöglingen dieses Institutes, sammelte er ungefähr $2\frac{1}{2}$ Unzen dieser Flüssigkeit, welche er uns zur chemischen Untersuchung zustellte.

Physische Eigenschaften.

Diese Flüssigkeit ist ungefärbt, wasserhell, geruchlos und von schwach salzigem Geschmacke. Sie wiegt etwas schwerer als destillirtes Wasser, denn seine Dichtigkeit betrug bei $+9,5$ C. 1,0065, die Dichtigkeit des Wassers als Einheit genommen.

Chemische Eigenschaften.

Sie bläuet das vorher geröthete Lackmuspapier, was ihre alkalischen Eigenschaften beweist. Bei Hinzufügung einiger Tropfen Salpetersäure trübt sie sich schwach; vom Galläpfelaufguss wird sie gefällt, und mit den salpetersauren Silber- und Quecksilberoxydulsalzen giebt sie ziemlich reichliche, weiße Nieder-

schläge. Die Quecksilbersublimatlösung bringt anfänglich nur eine leichte Trübung und nach einiger Zeit weisse, nicht eben reichliche Flocken hervor.

Die nach diesen verschiedenen Versuchen übriggebliebene Flüssigkeit wurde sorgfältig gewogen und in einer zuvor tarirten Glasschale abgedampft, um auf diese Weise die Quantität der in dieser Flüssigkeit enthaltenen wässerigen und fixen Theile so genau als möglich bestimmen zu können. Die Scheidung der fixen Theile bewerkstelligten wir mittelst der, bei Arbeiten dieser Art üblichen, Hilfsmittel. Wir liessen nämlich auf den nach der Verdampfung gebliebenen Rückstand 30grädigen Alkohol (nach *Baumé*), dann kaltes Wasser u. s. w. wirken, und verfahren sonst auf die bekannte Weise.

Diesen Untersuchungen zufolge enthielt diese Flüssigkeit:

Wasser	»	»	»	»	»	98,180
Osmazom	»	»	»	»	»	1,104
Eiweissstoff	»	»	»	»	»	0,035
Chlornatrium	»	»	»	»	»	0,610
Kohlensäuerliches Natron	»	»	»	»	»	0,060
Phosphorsäuren Kalk mit Spuren von kohlensaurem						0,009
						99,998

Weder Gehalt von freiem Phosphor, noch von löslichen phosphorsäuren Salzen, liess sich darin nachweisen, wie dies in den übrigen festen Theilen des Nervensystems der Fall ist. Es nähert sich die Flüssigkeit, ihrer chemischen Zusammensetzung nach, der wässerigen Flüssigkeit des Auges. *Chevreul* ist beauftragt worden, die Analyse der nämlichen Flüssigkeit aus einem menschlichen Körper zu unternehmen, deren Resultate wir zu seiner Zeit mittheilen werden.

4. *Einige Versuche über die Conservation der Medusa aurita (Ocyrrhöë rosea) und ähnlicher Schleimthiere,*

vom

Professor L. Hünefeld in Greifswalde.

Wie schwierig es sey, diese und ähnliche Schleimthiere längere Zeit unverändert aufzubewahren, ist hinlänglich bekannt. Sind auch hie und da in Museen einige ziemlich erhaltene Exemplare solcher Thiergattungen anzutreffen, so lassen sie doch noch immer Manches zu wünschen übrig, und es schienen mir daher in der Absicht angestellter Versuch, die Aufbewahrung jener thierischen Körper zu einer höheren Stufe der Vollkommenheit zu bringen, nicht ganz überflüssig zu seyn. Ich glaube bei denselben, nach manchem Fehlgriffe, endlich zu einem günstigen Resultate gelangt zu seyn, das zum wenigsten Aufmerksamkeit verdient und vielleicht Veranlassung giebt zu anderen Versuchen der Art, zu noch mehrseitigerer Bearbeitung dieses Gegenstandes und vollkommenerer Erzielung der gewünschten Resultate. In dieser Beziehung dürfte auch es nicht ohne Nutzen seyn, dem gelungenen Versuche diejenigen in gedrängter Kürze voranzusenden, welche dem beabsichtigten Zwecke nicht entsprachen.

In Erwartung nämlich, ob vielleicht der *Salmiak* den gewünschten Erfolg haben möchte, wurde eine bereits leblose *Medusa aurita* in eine ziemlich concentrirte Salmiaksolution gelegt; bald aber war diese gänzlich verschwunden, bis auf einige weißlich-röthliche, späterhin ganz weiß werdende Flocken, Ueberbleibsel von dem rosenrothen Gefäßnetze, den Wimpern

des Randes und den Eierkanälen, welche in der homogenen, schleimigen Auflösung umherschwammen. Bei jedem Grade der Concentration der Salmiaklösung, wie auch bei verschiedenen Graden der Temperatur, zeigte sich stets dasselbe Verhalten. *)

Versuche mit wässerigen Lösungen von *Alaun* und vom *Kochsalz* gaben kein günstigeres Resultat. In der erstern zerfloß die Meduse bald, wie in der Salmiaklösung; auch bemerkte ich, selbst bei lebenden Thieren, keine auffallende Zusammenziehung dabei. In Koch-

*) Fast ließe sich dieser Erfolg vermuthen, wenn (das bekannte Verhalten des Salmiaks zum thierischen Schleime berücksichtigt wird, wodurch ich schon früher auf die Idee geleitet worden, den Salmiak zur Unterscheidung des Schleimes vom Eiter, zur sogenannten Eiterprobe, zu benützen. (Vgl. meine *physiol. Chemie Th. I. S. 291.* und späterhin *Th. II. Art. Eiter.* Von anderen chemisch therapeutischen Beziehungen des Salmiaks zu thierischen Concretionen, welche gewissermaßen hiermit in Verbindung zu setzen, habe ich in *Horn's Archiv 1826. May u. Juni S. 504—537.* gesprochen.)

Noch will ich hier anmerken, daß bei gelinder Erhitzung der Meduse mit Salmiaklösung ein Wasser übergieng von ausgezeichnetem Seegeruch, welches die salpetersaure Silberlösung auf ähnliche Weise färbte, wie *Hermstädts* dieß bei der Seeluft bemerkte. (Vgl. *Berzelius Jahresber. II. 50. u. III. 68.* Die Zusammenstellung der Verhandlungen über diesen Gegenstand s. *Jahrb. 1825. II. 467.*) Diese vorsichtig überdestillirte Flüssigkeit bewirkte überdieß auf den empfindlicheren Theilen der Haut ein gelindes Jucken, und besaß, wie die Meduse selbst, einen, obwohl kaum merklichen, Geruch nach Phosphorwasserstoffgas, woraus sich vielleicht vermuthen ließe, daß der scharfe, flüchtige, thierische Stoff, welchen die Medusen an sich tragen, phosphorhaltig sey und durch seine Zersetzung Veranlassung gebe zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas (vgl. *physiol. Chemie Th. I. S. 153. u. 156.* und *Art. Phosphorescenz.*) Der Hauptsache nach bestehen die Medusen wohl nur aus thierischem Schleime, wenigen albuminösen Theilen und diesem flüchtigen Stoffe.

salzlösung von mittlerer Concentration hielt sich das Thier einige Tagelang recht gut, dann aber löste es sich, wie oben erwähnt, nach und nach bis auf einige weißliche Flocken darin auf. Noch schneller geschieht dieß in einer schwächeren Lösung und im Seewasser; in einer sehr concentrirten zieht es sich kugelig zusammen, und verliert nach und nach seine organische Beschaffenheit durchaus. In Erwägung, daß diese Zusammenziehung vielleicht ein Lebensact sey — schwerlich aber ein Vorthail für unseren Zweck zu erwarten stehe von dem natürlichen Absterben des Thieres, bevor es in die Conservationsflüssigkeit gebracht wird — tödete ich dasselbe zuvor durch einen Tropfen Blausäure. Zwar gab dieses Verfahren in vorliegendem Falle kein günstigeres Resultat, doch schien es mir, als ich auf einem andern Wege hierzu gelangte, immerhin ein der Berücksichtigung werthes Präparativ zu seyn.

Auch rectificirter *Weingeist*, und etwas schwächerer, (wie er gewöhnlich zur Aufbewahrung anatomischer Präparate angewandt wird) zeigte sich dem Zwecke nicht entsprechend. Selbst wenn die Meduse zuvor in concentrirte Salzlösung gelegt worden war, blieb das Resultat dasselbe. Einige Zeit nämlich hielt sich das Thier ganz gut, dann aber verschwand die organische Ausdehnung, die Wimpern fielen ab, Eiergänge und Gefäßnetze wurden unscheinbar, und die Gestalt des Thieres verwandelte sich in eine opale, flache Scheibe, vermöge der durch den Alkohol bewirkten Entwässerung der schleimigen und Verhärtung der albuminösen Theile der Meduse. *)

*) Vgl. physiol. Chemie Th. I. Art. Albumen. — Ist der Wein-

Da ich bemerkt hatte, daß sich die Substanz der Krystallinse in *Phosphorsäure* zwar zweibelartig zertheilt, *) sonst aber doch darin sehr schön und klar sich conserviren läßt, so daß man deren anatomische Structur sogleich nachweisen kann: so wurden dem für eine Meduse hinreichenden Quantum Alkohol 10—12 Tropfen Phosphorsäure hinzugefügt; aber bald zog sich das Thier knäuelartig zusammen und wurde ganz unkenntlich. Dasselbe gilt von der *Fssigsänre* und es läßt sich daher vom *Holzessig* kein günstigerer Erfolg erwarten. **)

Auch rectificirtes *Terpentin*- und *Steinöl* zeigten sich unbrauchbar für diesen Zweck. Zwar hielt sich das Thier, namentlich in ersterem und besonders, wenn es aufgehängt, von allen Seiten davon um-

geist nicht rein, sondern hat er aus dem Fasse etwas Gerbestoff aufgenommen, so wird die Meduse nach und nach schwärzlich davon, besonders in ihren albuminösen Theilen, was ohne Zweifel von einem geringen Eisengehalt des Seewassers, und folglich auch des Thieres, herührt. Schon deswegen sind daher gerbestoffhaltige Flüssigkeiten, als Gallusinfusum, Eichenrindenabkochung u. s. w. keine zweckmäßigen Conservationsmittel für solche Seethiere, zumal sie sich nicht anderweitig als solche zu bethätigen schienen, obgleich *Rosenthal* nicht abgeneigt scheint, sie dafür anzusehen. Der Brantwein selbst ist zuweilen eisenhaltig. Ist auch gar kein Eisen im Spiele, so giebt schon der Bittererdegehalt des Seewassers zur Verdunkelung der Medusensubstanz Veranlassung; denn nach *Pfaff* befinden sich in 1,792 Proc. Salzen aus 100 Theilen Ostseewasser 0,025 kohlensaurer, 0,195 salzsaurer, 0,200 schwefelsaurer Talk, aufer dem 0,007 salzsauren, 0,034 schwefelsauren Kalk und 1,308 Kochsalz. (Vgl. *H. C. van der Smissen, aquae maris baltici analysis chemica*. Kiel. 1824. u. dies. Jahrb. 1825. III. 378 u. f.)

*) Vgl. *physiol. Chem. Th. 2. Art. Krystallinse.*

**) Vgl. auch a. a. O. Th. 1. Art. Schleim.

spült würde, einige Zeitlang recht gut; allein späterhin trat eine weißliche Trübung ein, und die albuminösen Theile blieben nicht kenntlich genug. Auch die vorherige Tödtung des Thieres mit Bläusäure, wie das vorherige Einbringen desselben in Kochsalzlösung, oder das Abwaschen der Meduse mit sehr verdünnter Phosphorsäure, machte den Erfolg dieses Verfahrens nicht günstiger.

Diese Versuche wurden, zum Theil schon nach meiner Abreise, von einem meiner Schüler, einem jungen, zuverlässigen Chirurgen, Herrn *Kindorf*, den von mir hinterlassenen Anweisungen zufolge, angestellt; seiner Bemühung verdanke ich auch folgendes Verfahren, welches allen Anforderungen zu entsprechen scheint; denn jetzt, nach bereits 7 Monaten, hat sich die demselben gemäß präparirte Meduse in ihrer ganzen Klarheit und Frische und ohne die geringste Störung ihrer organischen Beschaffenheit vollkommen erhalten — und ich glaube hoffen zu dürfen, daß dieses günstige Verhalten von Dauer seyn werde.

Alkohol von 70—80 pr. C. wird mit Kochsalz digerirt, dann filtrirt und nach völligem Erkalten die noch lebendige Meduse hineingesetzt. Sehr wahrscheinlich beruht das günstige Resultat, welches diese Methode liefert, darauf, daß die vom Alkohol aufgenommenen Antheile des Kochsalzes,*) indem sie in die Substanz des Thieres eindringen, gerade ausreichen das zur organischen Integrität derselben nöthige Wasser zurückzuhalten und so zu verhindern, daß sie nicht vom Alkohol entwässert werde, welcher daher nur

*) 100 Weingeist von 0,900 lösen nach *Kirwan* in mittlerer Temperatur 5,5 Kochsalz, von 0,834 aber nur 0,5 auf.

seine conservirende Thätigkeit ausüben kann, indem er den zersetzenden Einfluss des im Thiere selbst enthaltenen Wassers widersteht, welches überdies, auch abgesehen von der geringen Menge desselben, durch die Verwandtschaft zum Salze, in einer fortwährend günstigen Spannung erhalten wird. *)

Nachschrift des Dr. Schweigger-Seidel.

So verschieden, wie die Grundmasse der organischen Substanzen, werden auch die Modificationen des Verfahrens seyn müssen, welche man zu ihrer Erhaltung anwenden muß. Auch treten dabei noch manche andere Nebenrücksichten ein. Darum ist eine, selbst nur auf anatomische Präparate, allgemein anwendbare und allen Anforderungen genügende Conservations-Methode kaum denkbar. Wer Gelegenheit hat, vergleichende Versuche in dieser Hinsicht anzustellen, würde dadurch sicherlich den Dank der Anatomen und Zoologen sich verdienen, denen die Mängel der bisher üblichen Methoden oft recht fühlbar werden. Als berücksichtigungswerthe Beiträge zu solchen Untersuchungen mögen deswegen noch zwei, in neuerer Zeit vorgeschlagene und durch ihre Wohlfeilheit sich empfehlende Verfahrensweisen, hier einen Platz finden.

Die erste ist die von dem Herrn Professor *Hünefeld* am Schlusse seiner Abhandlung schon berührte, seinem speciellen Zwecke aber, wie es scheint, nicht entsprechende Methode, über welche in der *Ann. de Chim. et de Phys.* (T. XXI. S. 223.) folgende kurze Notiz mitgetheilt wurde.

*) Vgl. *Macartney's* Aufbewahrung anatom. Präparate mittelst Alaun- und Salpetersolution (*Berzelius Jahresber.* 3. S. 207.)

„Dr. *Macartney*, Mitglied der Universität zu Dublin, wendet zur Aufbewahrung anatomischer Präparate eine Auflösung von Alaun und Salpeter an. Er entdeckte bei derselben nämlich die Eigenschaft, daß sie das natürliche Ansehen der meisten Theile thierischer Körper viel besser erhält, als Weingeist oder irgend eine andere zu diesen Zwecke bisher angewandte Flüssigkeit. Das quantitative Verhältniß beider Salze zu einander, und die Stärke der Auflösung überhaupt, sind nach Umständen verschiedentlich abzuändern; und damit die anatomischen Präparate gänzlich davon durchdrungen und damit angeschwängert werden mögen: so muß man nach einiger Zeit die Flüssigkeit erneuern. Diese Lösung besitzt eine so große antiseptische Kraft, daß sie den Geruch in der Fäulniß schon sehr weit vorgeschrittener thierischer Substanzen binnen wenigen Tagen zerstört.“

Die andere Methode rührt von *Braconnot* her. In einer am 5ten Febr. 1825. in der *Soc. académ.* zu Nancy und am 26ten Febr. in der *Soc. royal de médec.* gehaltenen Vorlesung, welche im *Journ. de Chim. médic.* T. I. S. 170. mitgetheilt worden, stellt er dieselbe, als in mehrfacher Beziehung äußerst empfehlenswerth, dar.

„Von allen Ingredienzen“, sagt *Braconnot*, „welche bisher zur Conservirung thierischer Körper, und ihrer weichen Theile insbesondere, angewandt worden, sind bekanntlich die Arsenik- und Quecksilbersublimat-Lösungen die wirksamsten. Die Gefahren aber, denen diejenigen beständig ausgesetzt bleiben, welche jene furchtbaren Gifte anwenden, haben mehr als einmal die Hülfe der Chemie angerufen,

um ein minder schädliches Präservativ aufzufinden. Uebrigens wird der Gebrauch des mit glücklichem Erfolg von *Chaussier* empfohlenen Sublimats, ohne an und für sich sehr theuer zu seyn, dennoch mit der Zeit ziemlich kostbar, insbesondere wenn er zur Aufbewahrung grosser Thiere angewandt wird.“

„Das neue von mir vorzuschlagende Präservativ, ist schwefelsaures Eisenoxyd, ein Salz von geringem Werthe, welches adstringirende und antiseptische Eigenschaften im höchsten Grade besitzt. Mit der grössten Leichtigkeit tritt es mit allen Flüssigkeiten und den weichen Geweben der thierischen Körper in Verbindung und schützt sie vor Fäulnis und vor zerstörenden Inseoten. Schon früher hatte ich die Eigenschaft dieses Salzes entdeckt, in einer Auflösung von Gallerte ein sehr reichliches Magma hervorzubringen, und ich schöpfte daraus die Hoffnung, es würde unter gewissen Umständen die Stelle anderer adstringirender Stoffe in der Gerberei vertreten können. *) Wirklich wurde ein für diese Operation zugerichtetes Fell, welches bereits einen fauligen Geruch zu verbreiten anfing, gegerbt, durch den einige Stunden langen Aufenthalt in einer ziemlich verdünnten Auflösung vom schwefelsauren Eisenoxyd. Dieses Fell wurde getrocknet und nachher mehrere Monate lang im Wasser liegen gelassen, ohne daß es die geringste Veränderung erlitten hätte.“

„Ein Gehirn, welches drei Monate lang in der nämlichen Auflösung gelegen, nachdem man das eben erwähnte Fell herausgenommen hatte, bedurfte zum Trocknen (in einem heissen Treibhause) beträchtli-

*) *Annu. de chim. et de phys.* T. VIII, S. 245.

che Zeit, ohne jedoch nur die leisesten Zeichen von Fäulnis geben. Hierauf wiederum in Wasser gelegt, hat es sich seit geraumer Zeit darin wohl erhalten, aber seine ursprünglich weiche Consistenz hat es nicht wieder angenommen.“

„In der Ueberzeugung, daß eine geringe Menge schwefelsaures Eisenoxyd zur Bewahrung weicher thierischer Theile hinreiche, legte ich zu Anfang des Sommers Muskeln, Stücken von einer Lunge, einer Leber und einer Milz in eine Lösung dieses Salzes von 3° Baumé; nach fünf Monaten habe ich alle diese Organe in bester Beschaffenheit gefunden und theilweise noch von natürlicher Färbung, obgleich die überstehende Flüssigkeit nur sehr geringe Spuren des schwefelsauren Salzes zurückhielt. Ohne Zweifel kann dieses daher mit größtem Vortheil zur Einbalsamirung von Leichen und zur Aufbewahrung anatomischer Präparate benützt werden. Das Auftragen seiner, nach Umständen mehr oder minder concentrirten, Lösung, vermittelt einer Bürste, auf Thierhäute, welche zum Ausstopfen bestimmt sind, wird dasselbe auch für die Taxidermie sehr schätzbar machen. Uebrigens hege ich den Wunsch, daß die Aerzte dieses, durch seine antiseptische Eigenschaft so ausgezeichnete, Mittel auf Wunden von bösartigem Charakter, und selbst innerlich, versuchen möchten.“

„Die Bereitung dieses Salzes ist sehr einfach. Man braucht nur gewöhnlichen, grünen Vitriol, wie er im Handel vorkommt, in einem Tiegel zu erhitzen, bis derselbe eine röthliche Farbe angenommen. Indessen finde ich die Anwendung eines gusseisernen Topfes zu dieser Calcination noch zweckmäßiger;

dieser wird bis auf $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ seines Rauminhalts mit dem Salze angefüllt, und man begnügt sich mit einer Dunkelrothglühhitze, weil bei höherer Temperatur nicht allein ein Theil des rothen schwefelsauren Eisens sich zersetzen, sondern auch das darin erhaltene Tritoxyd, wo es mit dem Gufseisen in Berührung kommt, Entstehung von leicht schmelzbarem Deuter-oxyd, und solchergestalt Durchlöcherung des Gefäßes, veranlassen würde.“

Ob die in neuerer Zeit, ihrer faulige Gerüche zerstörenden Kraft wegen, mehrfach in Anwendung gesetzten Chlorin - und chlorinsauren Alkalien auch als Conservationsmittel anatomischer Präparate brauchbar seyn dürften, darüber ist mir keine Erfahrung bekannt — auch ist Grund genug vorhanden, an einem günstigen Erfolge zu zweifeln. In Beziehung auf die vom Hrn. Prof. *Hünefeld* erwähnte Zurichtung der Krystallinse für anatomische Demonstrationen aber, will ich noch an *Macaire's* Vorschlag erinnern, undurchsichtige animalische Stoffe (z. B. kleine Insecten) für mikroskopische Untersuchungen vorzubereiten, durch Einschliessen derselben in mit Chloringas angefüllten Flaschen. Sie sollen meist binnen einigen Tagen weiß und halbdurchsichtig werden, ohne daß die Organe dabei eine Zerstörung erleiden. Vergl. *Biblioth. univers.* März 1821. und dies. Jahrb. 1821. III. (Bd. 3. d. N. R.) S. 117.

Phytochemie.

1. Ueber den Gehalt des Bernsteins an Honigsteinsäure,

vom

Professor *L. Hünefeld* in Greifswalde.

Bei Versuchen, welche ich über die Auflöslichkeit des Bernsteins in verschiedenen Medien anstellte, (in der noch unerreichten Absicht, ein Verfahren aufzufinden, den Bernstein zu entfärben und aus kleineren Fragmenten ansehnlichere Stücke darzustellen) digerirte ich Bernsteinpulver unter andern auch mit Salz- und Salpetersäure, welche vorher mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden waren. Säure und Bernstein wurden gelblich gefärbt; der Bernstein setzte sich größtentheils unverändert auf dem Boden des Gefäßes ab, über einer nicht unbedeutenden Sandschicht, die, zu einem Theile wenigstens, nur zufällig seyn, und von dem Präparirsteine herühren mochte. Die Säure hatte eine gelbliche Farbe und einen Geruch nach Bernsteinöl angenommen; übrigens aber schwammen darin noch zarte, krystallinische Nadeln, welche meine ganze Aufmerksamkeit rege machten.

In der Hoffnung, es werde sich eine größere Quantität dieser krystallinischen Substanz ausscheiden lassen, wurde die saure Flüssigkeit langsam verdunstet; man erhielt eine sehr weiche, krystallinische, im Wasser größtentheils lösliche Masse von säuerlich-bitterlichem Geschmacke, die beim Eintrocknen eine gelbliche Farbe annahm. Bei der

Behandlung mit Wasser blieb ein geringer geschmackloser Rückstand, der aus basisch salzsaurer Thonerde zu bestehen schien. Die wässerige Lösung roch nach Bernsteinöl und gab beim Verdampfen eine der eben beschriebenen ähnliche, krystallinische, säuerlich bitterliche, nach Bernsteinöl riechende Masse, der offenbar noch Salzsäure anhing; während des Verdunstens bildeten sich kleine Oehl ähnliche Tropfen auf der Flüssigkeit. Die wässerige Lösung dieser krystallinischen Substanz wirkte nicht auf die Eisensalze; mit Ammoniak versetzt, lieferte sie eine kleine Menge eines krystallinischen Sediments, welches, auf einem Platinblech, mit Kobaltlösung behandelt, eine feuerbeständige, fleischrothe Verbindung hinterließ. In der Hitze floß diese wie Oel und an feuchter Luft zog sie Wasser an.

Ich hatte nur mit äußerst kleinen Quantitäten gearbeitet, und suchte mir nun eine etwas größere Menge der problematischen Substanz zu verschaffen, indem ich ein Loth Bernsteinpulver mit Salzsäure (diesmal ohne Zusatz von Salpetersäure) zu einem dünnen Brei anrührte, welchen ich nach einigen Stunden mit Wasser verdünnte und bis zum gelinden Sieden erhitzte. Das Resultat dieses Versuches fiel wie beim vorigen aus, jedoch mit dem Unterschiede, daß ich in dem Filtrate die erwähnten zarten Nadeln nicht entstehen sahe; dagegen setzte sich in den kalten Gefäßen sehr bald ein weißes, aus kurzen, nadelförmigen Kryställchen bestehendes, Pulver ab. Die Flüssigkeit wurde gelinde zur Trockne verdampft, wiederum aufgelöst und mit Ammoniak versetzt, welches einen, größtentheils aus eisenhaltiger Thonerde bestehenden, Nie-

derschlag damit bildete. Beim wiederholten Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erschienen zarte weisse nadelförmige Krystalle, welche nach mehrmaligem Abspülen mit Weingeist folgende Eigenschaften zeigten:

a. Sie besaßen einen schwach säuerlich-bitterlichen Geschmack.

b. Sie reagirten auf Lackmus zwar sauer, jedoch schwach.

c. Im Wasser waren sie ziemlich leicht löslich.

d. Der trockenen Destillation unterworfen, sublimirten sie nicht, sondern, obschon sie etwas mehr als die übrigen organischen Säuren der zersetzenden Einwirkung der Hitze widerstanden, so wurden sie doch bei Steigerung derselben endlich schwärzlich und entliessen einen grauen Rauch ohne merklichen Geruch — alles Eigenschaften, welche der *Honigsteinsäure* zukommen. Es blieb ein kleiner Rückstand, welcher wie Oel floß, beim Erkalten des Gefäßes endlich erstarrte, bald aber wieder an der Luft zerfloß. Bei genauerer Untersuchung desselben ergab sich jedoch, daß dieser größtentheils aus salzsaurer Kalk- und Talkerde bestand, welche den Krystallen noch angehängt hatten.

Die von diesen Untersuchungen übriggebliebenen Krystalle neutralisirte ich vollständig mit Ammoniak und stellte damit folgende Reactionsversuche an:

a. *Salpetersaures Kupferoxyd* wurde dadurch grün gefällt, der Niederschlag war dicklich, beinahe gallertartig.

b. In *schwefelsaurer Eisenoxyduloxylösung* bildete sich ein isabellgelber, immer heller, endlich weiß werdender Niederschlag, während die über-

stehende Flüssigkeit ganz schwach grün gefärbt erschien. Nach 1—2 Stunden hatte sich der Niederschlag bis auf einige weißliche Flocken zu Körnern, Nadeln und Schuppen umgebildet.

c. *Schwefelsaures Manganoxydul* wurde unmerklich getrübt; der unbedeutende weißliche Niederschlag nahm nach und nach eine rosenrothe Farbe an wie die überstehende Flüssigkeit.

d. *Chromsäure Kaliflüssigkeit* wurde theilweis gefällt in gelblichen Flocken.

e. *Salzsaure Platinlösung* wurde nicht merklich getrübt.

f. *Salzsaures Goldoxyd* lieferte einen gelblichen Niederschlag, welcher nach 1—2 Stunden verschwunden war, an seiner Statt aber seidenartig glänzende, farblose, zarte Nadeln zurückliefs, die nach einigen Tagen sich gleichfalls nicht mehr zeigten. Die Flüssigkeit hatte nun eine schwache gelbliche Färbung angenommen.

g. *Salpetersaures Silberoxyd* wurde weißlich getrübt. Auch hier änderte sich das Sediment nach und nach in zarte nadelförmige Krystalle um.

h. *Salpetersaure Kobaltoxyd-Lösung* nahm unter Absetzung eines schmutziggelben Niederschlags eine dunkle Maderafarbe an.

i. *Schwefelsaures Quecksilberoxydul*, *essigsaures Bleioxyd*, die *salzsauren Baryt-Strontian- und Kalksalze* gaben sämmtlich weisse, im Wasser nicht, aber in Salpetersäure auflösliche Niederschläge.

Die Mutterlauge, aus welchen die ersterwähnten Krystalle herauskrystallisirt waren, wurde bei dem Verdampfen zur Trockene gelblich, setzte vor-

her in der Kälte noch einige weisse, seidenglänzende, blätterige Krystallschüppchen ab, (welche, wahrscheinlich vermöge der noch anhängenden Salzsäure, sehr leicht auflöslich waren) und gab, durch Reagentien geprüft, einen Gehalt von Thonerde und Eisen, von etwas, vielleicht nur zufällig vorhandenem, Kupfer (welches durch einen Eisenstab aus der mit Ammoniak übersetzten Lösung ausgeschieden wurde) und geringe Spuren von Kalk- und Talkerde zu erkennen. Auch etwas honigsteinsaures Eisen schien sich abgeschieden zu haben.

Hieraus geht deutlich hervor, dafs der Bernstein, wenigstens häufig, zusammen gesetzter ist, oder wenigstens mit mehreren Substanzen vermenget, vorkommt, als man gewöhnlich angiebt. Man läfst ihn bestehen aus

Kohlenstoff	»	»	»	80.59
Wasserstoff	»	»	»	7.31
Sauerstoff	»	»	»	6.73
Kalkerde	»	»	»	1.54
Thonerde	»	»	»	1.10
Kieselerde	»	»	»	0.63.

Die letzteren drei Bestandtheile sind sicherlich nur als zufällig zu betrachten und der quantitative Gehalt derselben mag bei verschiedenen Sorten verschieden ausfallen. Bei allen denen, welche ich untersuchte, fand ich übrigens einen constanten Eisengehalt. Meiner Ansicht nach sind die basischen Stoffe, welche der Bernstein enthält, sämmtlich an die Säure gebunden, welche ich ausgeschieden, und die ich, nach Vergleichung mit *Klapproth's* *), und *Vauquelin's* **)

*) Beiträge u. s. w. Bd. III. S. 114.

**) Scherer's Journ. u. s. w. Bd. V. S. 566.

Untersuchungen, für Honigsteinsäure glaube ansehen zu dürfen.

Bestätigt sich meine Ansicht durch fernere Untersuchungen, so wirft diese vielleicht einiges Licht auf Natur und Ursprung des Honigsteins, in welchem sie lediglich bisher gefunden wurde. Sehr wahrscheinlich haben Honigstein und Bernstein einen gleichen Ursprung *); vielleicht auch entstand die Honigsteinsäure im Schooße der Erde erst durch spätere Umbildung des Bernsteins, [etwa durch die disponirende Einwirkung der in ihrer Nähe befindlichen basischen Stoffe, wofür *Schübler's* **) Versuche und die Verhältnisse, unter welchen der Bernstein, namentlich neuerdings bei Paris gefunden wurde ***)], sprechen] oder auch der Bernsteinsäure; vielleicht ging diese Umbildung sogar erst während der Operation vor sich, und wir gelangen durch fortgesetzte Untersuchungen dahin, beide Säuren nach Belieben in einander überzuführen, wie *John* ja auch bereits die Bernsteinsäure künstlich darstellte †) durch Destillation des essigsäuren Kalks mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, was mir jedoch nicht glücken wollte.

Doch darüber steht erst von fortgesetzten, nach mehreren Richtungen hin verfolgten, Untersuchungen befriedigende Antwort zu hoffen, und ich begnüge mich vor der Hand damit, schlüßlich nur noch zu bemerken, daß die Salzsäure neben der Honigstein - zwar auch noch Spuren von Bernsteinsäure auszieht, aber

*) Vgl. dieses Journ. Bd. 30. S. 114. u. Bd. 34. S. 273.

**) *Berzelius* Jahresber. IV. S. 77. u. Jahrb. B. VIII. S. 141 u. ff.

***) *Berzelius* Jahresber. IV. S. 167.

†) Berlin. Jahrb für Pharmacie 1818. S. 158. — Man vergleiche die folgende Abhandlung.

äußerst geringe. Ob die Spuren von Säure, welche *Gehlen* durch längeres Kochen des Bernsteins mit Wasser erhalten, wirklich bloß Bernsteinsäure gewesen, und nicht vielleicht ganz, oder zum Theil wenigstens, auch Honigsteinsäure — wage ich für jetzt nicht zu entscheiden.

2. *Versuche über künstliche Erzeugung der Bernsteinsäure,*

von

Jacob Tünnermann zu Hanau,
Compagnie - Wundarzt 1ter Klasse im Kurhessischen 2ten
Linien - Infanterie - Regiment.

Schon vor 3 Jahren, noch während meiner Studien in Marburg, beschäftigte mich die Lösung der durch stöchiometrische Betrachtungen (zu welchen ich mich jederzeit vorzugsweise hingezogen fühlte) nahe gelegten Aufgabe, einen Weg aufzusuchen, auf welchem die theure Bernsteinsäure künstlich (durch chemische Umwandlung eines anderen, wohlfeilern, organischen Grundstoffes) praktisch vortheilhaft sich darstellen lasse. Die durch *John* bestätigte Erfahrung des Apothekers *Beissenhirtz* über diesen Gegenstand war mir damals noch unbekannt; auch schlug ich einen andern Weg zur Erreichung meines Zweckes ein.

Beissenhirtz setzte bekanntlich ein Gemisch aus Honig, Brod, Johannisbrod (*siliqua dulcis*), Essig, Brandtwein in saure Gährung, neutralisirte den erhaltenen Essig mit Kalk, und destillirte den auf diese Weise erhaltenen essigsäuren Kalk mit $\frac{1}{24}$ Braunstein und $\frac{2}{3}$ Vitriolöl. Es soll hiebei, nachdem die Essigsäure überdestillirt, bei verstärktem Feuer die

Bernsteinsäure sublimiren. In der *siliqua dulcis* fand John keine Bernsteinsäure, eben so wenig dürfte sie in einer der andern Substanzen jenes wunderlichen Gemisches sich befinden. Auch kein Product der Gährung kann sie seyn, weil dann die Säure, bei Neutralisation der Flüssigkeit mit Kalk, zum grössten Theile hätte ausgeschieden werden müssen. Nur als ein Product der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein kann sie demnach angesehen werden.

Aus stöchiometrischen Gründen schien mir das Stärkmehl der geeignetste Stoff zu Erreichung meines Zweckes zu seyn; denn es besteht

die Bernsteinsäure aus	nach Berzelius	nach Drapiez	entsprechend den chem. Aequivalenten (Wasserstoff = 1.)
Kohlenstoff	47,600	45,23	8.6 = 48
Wasserstoff	4,512	3,97	4.1 = 4
Sauerstoff	47,888	50,60	6.8 = 48
	100,000	100,00	(2 Aeq.) = 100

das Stärkmehl aus	nach Berzelius	Gay-Lussac u. Thénard	Thdr. v. Saussure
Kohlenstoff	43,481	43,55	45,39
Wasserstoff	7,064	6,77	5,90
Sauerstoff	49,455	49,68	48,31 *)
	100,000	100,00	99,60

und in chemischen Aequivalenten ausgedrückt:

	nach Lp. Gmelin's u. Döbereiner's Berechnung			
Kohlenstoff	7 .6 = 42	od. 43,52	3 .12 = 36	
Wasserstoff	6,5 .1 = 6,5	6,74	4,5 . 1 = 4,5	
Sauerstoff	6 .8 = 48	49,74	4,5 . 8 = 36	
	96,5	100,00	76,5	

Stöchiometrischen Betrachtungen (welche ich in einer eigenen Schrift ausführlich dem Publicum vorzulegen gedenke) und der Zusammensetzung des — wie man sagen möchte — stärkesauren Bleioxyduls

*) und 0,40 (wohl nur zufälligen) Stickstoff.

zufolge, bin ich geneigt *Döbereiner's* Berechnung für die der Natur entsprechendere zu halten, und hierauf gestützt, nahm ich die chemische Constitution des Stärkemehls folgendermaßen an:

Kohlenstoff	„	-	8.6,024	=	48,192	oder	47,16
Wasserstoff	„		6.1	=	6,000	„	5,88
Sauerstoff	„		6.8	=	48,000	„	46,96
(2 Aequiv.)				=	102,192	„	100,00

Hiernach würde 1 Aequival. Amylon entsprechen 1 Aequival. Bernsteinsäure + $\frac{1}{3}$ Aequival. Wasserstoff, und es käme nur darauf an, zu versuchen, ob dieser überschüssige Wasserstoffgehalt der Stärke zu entziehen sey, ohne das chemische Verhältniß der übrigen Bestandtheile gegen einander zu stören.

Diesen Zweck versuchte ich bis jetzt auf drei verschiedenen Wegen zu erreichen, indem ich die Stärke nämlich der Einwirkung von Salpetersäure, der Einwirkung eines Gemisches von Braunstein und Schwefelsäure und endlich der Einwirkung eines Gemisches von Braunstein und Salzsäure unterwarf. Sämmtliche Verfabrungsweisen schienen die nämlichen Endresultate zu liefern. Am längsten beschäftigten mich vor der Hand die Versuche mit der Salpetersäure, bei welchen ich mich, theils darum, theils weil sie die entschiedensten Resultate lieferten, auch hier am längsten verweilen werde, jedoch mit alleiniger Hervorhebung dessen, was in nächster Beziehung zu dem Gegenstande meiner Untersuchungen stehet.

I. *Behandlung der Stärke mit Salpetersäure.*

Anfangs digerirte ich 51 Th. Stärke mit 23 Th. concentrirter wasserhaltiger Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, ein Verhältniß von Säure, welches ich

nach stöchiometrischer Berechnung für hinreichend hielt zur Entfernung des überschüssigen Wasserstoffs, in der (durch den Versuch sich späterhin nicht ganz bestätigenden) Voraussetzung, daß die Salpetersäure bei diesem Prozesse vollständig in Stickstoffoxyd und Sauerstoff zerfallen, und letzterer sich ausschliesslich mit dem Wasserstoff der Stärke vereinigen werde. Das hierbei gebildete, selbst nach einigen Tagen noch fortwährend Salpetergas entwickelnde, dickliche Magma löste sich aber nicht vollständig, als ich es mit seinem 6 — 8fachen Gewichte Wasser verdünnte und bis zum Sieden erhitzte; ich sahe mich daher genöthigt, während des Kochens noch so viel Salpetersäure hinzuzusetzen, bis die Lösung vollständig vor sich ging. Da jedoch beim Verdampfen derselben nur eine weisse, zähe, gummiartige, nach vorsichtigem Trocknen zerreibliche Masse gewonnen wurde, aber keine Spur krystallinischer Substanzen: so fügte ich noch so lange Salpetersäure hinzu, als sich Salpetergas entwickelte, wozu 3 Theile concentrirter Säure auf 1 Theil Amylon erfordert wurden. Ausser einem, jedoch viel geringerem, Antheile von der so eben beschriebenen Masse, bildeten sich nun beim Verdampfen der Flüssigkeit eine geringe Menge Krystalle, theils von Nadelform, theils in Gestalt kleiner glänzender Blättchen, welche sich wie Sauerkleesäure verhielten, der jedoch noch eine andere, bald näher zu betrachtende, Säure von eigenthümlichen Eigenschaften beigemischt war.

Ich bemerkte nämlich, daß sich mit dem entweichenden Salpetergas gleichzeitig ein concreter Stoff verflüchtigte, und wiederholte daher den näm-

lichen Versuch in einer, mit einem Sicherheitsrohr versehenen, geräumigen (nur zu einem Drittel von dem zu bearbeitenden Gemenge angefüllten) Glasretorte, indem ein halbes Pfund käuflicher Stärke und 3 Pf. käuflicher Salpetersäure, von 1,295 spec. Gew. (die vorher mit 1 Pf. Wasser vermischt worden war) der Destillation unterworfen wurde. Die Reaction war anfangs sehr heftig, daher wurde nur schwaches Feuer gegeben, und dieses erst verstärkt als die Einwirkung schwächer geworden; dann, aber die Destillation bis zur Verkohlung des Rückstandes fortgesetzt.

Das sich hierbei entwickelnde Salpetergas enthielt viel Kohlensäure beigemengt; der kohlige Rückstand in der Retorte war sehr geringe. Nur an der Mündung des Retortenhalses fanden sich einige weiche, von empyreumatischen Stoffen gelb gefärbte Krystalle. Auf dem klaren, weingelben Destillate schwamm eine talgartige Masse, wie Rahm auf der Milch, deren Bildung bei diesem Prozesse schon von *Scheele* und *Vauquelin* beobachtet worden, auf welche ich aber, als nicht zu meinem Zwecke gehörig, nicht weiter Rücksicht nahm, sondern mich damit begnügte, sie durch das Filtrum von dem Destillate zu trennen.

Das Destillat, welches noch eine bedeutende Zeit hindurch Blasen von Salpetergas entwickelte, konnte erst zwei Monate später (wo diese Gasentwicklung ihr Ende erreicht zu haben schien) genauer untersucht werden. Der Geruch desselben glich einem Gemisch von Salpeter- und Essigsäure; es reagierte stark sauer und gab, mit Wasser verdünnt, bei Vermischung mit essigsaurem Bleioxydul, einen wei-

fsen Niederschlag. Es wurde in zwei Hälften getheilt, von denen die eine bei mäßiger Wärme in einer Porcellanschale allmählig verdunstet, die andere aber mit kohlen-säuerlichem Kali neutralisirt und dann mit essigsauerm Bleioxydul gefällt wurde. Der drei Drachmen schwere, gelblichweiße Bleiniederschlag wurde hierauf mit einem Drittel seines Gewichtes concentrirter, zuvor mit 30 Theilen Wasser verdünnter, Schwefelsäure 24 Stunden lang in gelinder Wärme digerirt, die tief weingelbe Flüssigkeit von dem gebildeten schwefelsauren Blei durch das Filtrum getrennt, bis auf etwa $\frac{1}{7}$ Unze verdunstet und zur Krystallisation abgekühlt. Die auf diesem Wege erhaltenen, von der gelbbraunen Mutterlauge gefärbten Krystalle wurden dann durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, und so von ziemlicher Weise erhalten. Sie betrug gegen 1 Drachme. Ungefähr eben so viel an Gewicht und, wie sich aus der späteren Untersuchung ergab, Krystalle von durchaus demselben chemischen Verhalten wurden aus dem lediglich verdunsteten Destillate erhalten. Die Krystallisation trat in diesem Falle erst ein, als die Flüssigkeit bis auf wenige Drachmen eingeengt worden war. Diese Krystalle reagirten sehr sauer und bildeten mit den alkalischen Basen neutrale krystallisirbare Salzverbindungen, wovon nachher ausführlicher.

Bei der geringen Menge dieser Substanz konnte die Charakteristik derselben vor der Hand natürlich nur noch unvollkommen ausfallen; doch will ich mittheilen, was sich mir aus den in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen ergab.

A. Eigenschaften der sauren Krystalle.

a. Es sind weisse, theils stralige, theils blättrige Krystalle von angenehm saurem Geschmacke. Die Form derselben scheint sehr veränderlich zu seyn. Wiederholtes Umkrystallisiren der aus dem Bleiniederschlag abgetrennten lieferte dieselben einmal in der Form abgestumpfter sechsseitiger Pyramiden. Die durch bloße Verdunstung des Destillats erhaltenen glichen ganz denen der Benzoessäure und bildeten häufig rhomboïdale Tafeln, welche aus, neben einander gelagerten, nadelförmigen Krystallen zu bestehen schienen.

b. In einem Glaskölbchen gelinde erhitzt, schmelzen diese Krystalle anfangs, bilden aber bald eine trockene Masse, die, bei stärkerem Erhitzen, stechende, zum Husten reizende Dämpfe ausstößt, welche sich an den Wänden des Gefäßes zu einer krystallinischen Masse verdichten. Es bleibt hierbei ein weisgrauer Rückstand auf dem Boden des Kölbchens zurück, der sich fast gänzlich in Wasser auflöst, gegen Pflanzenfarben sich völlig indifferent verhält, mit den Lösungen von salzsaurem Kalk aber und von essigsaurem Blei weisse Niederschläge hervorbringt, welche sich unter Gasentwicklung in verdünnter Salpetersäure auflösen. Die geringe Menge jenes Rückstandes machte eine weitere und genauere Untersuchung desselben unmöglich. Fast aber möchte man sich versucht halten, denselben für die Verbindung eines durch Zersetzung jener Krystalle gebildeten sogenannten organisch-basischen Stoffes mit, auf gleiche Weise erzeugter, Kohlensäure anzusehen. Noch muß hervorgehoben werden, daß bei jeder

wiederholten Sublimation der sublimirten krystallinischen Masse ganz die nämlichen Erscheinungen sich zeigten; auch schien diese in chemischer Hinsicht völlig identisch mit den nicht sublimirten Krystallen.

c. Im Wasser lösen sich diese Krystalle leicht; in gewöhnlicher Temperatur sind etwa 20, in der Siedhitze kaum 3—4 Theile davon nöthig.

d. Auch in concentrirter Schwefelsäure werden sie mit Hülfe der Wärme aufgelöst, jedoch unter theilweiser Zersetzung; denn es findet dabei Gasentwicklung Statt und braune Flöckchen setzen sich ab aus der Flüssigkeit, welche übrigens mit Aetzammoniak neutralisirt, alle Eigenschaften eines Gemisches von schwefelsaurem Ammoniak und der Verbindung der in Rede stehenden problematischen Krystalle mit Ammoniak zeigen.

e. Die stark sauer reagirende wässerige Lösung schlägt eine selbst ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Kalk *nicht* nieder — enthält demnach keine Kleesäure.

f. Eben so wenig wird salzsaurer Baryt davon getrübt.

g. In der Lösung des essigsauren Bleioxyduls bringen sie augenblicklich einen weissen Niederschlag hervor. Auch die Lösung des salpetersauren Bleioxyduls wurde getrübt; aber die Trübung verschwindet selbst bei geringer Verdünnung mit Wasser sogleich wieder, sogar bei überschüssigem Bleisalze. Mit salzsaurem Bleioxydul giebt die wässerige Lösung der Krystalle einen weissen in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag.

h. Auch die salpetersaure Quecksilberoxydul-

Lösung wird davon weiß gefällt, die salzsaure und salpetersäure Quecksilberoxyd-Lösung bleiben hingegen selbst nach einigen Stunden noch unverändert.

Wie bereits oben erwähnt, geht die problematische Säure mit den alkalischen Basen neutrale krystallisirbare Salzverbindungen ein. Bei meinem geringen Vorrathe an Säure konnte ich nur das Kalinatron- und Ammoniaksalz darstellen, und auch diese nur in so geringer Menge, daß ich keine ganz vollständige Charakteristik derselben zu liefern im Stande bin. Es ergab sich jedoch Folgendes aus den damit angestellten Versuchen.

B. Eigenschaften der Salzverbindungen der problematischen Säure mit Kali, Natron und Ammoniak.

a. Vom Kalisalz erhielt ich vierseitige, 1 — 2 Linien lange Prismen mit zugespitzten Endflächen, welche im Wasser leicht löslich und von bitterlich salzigem Geschmack sind. In warmer trockner Luft verwittern sie oberflächlich etwas, in kalter feuchter ziehen sie (obschon nur eine geringe Menge) Wasser an. Auf glühende Kohlen geworfen, knistern sie etwas, schmelzen später, und verkohlen endlich.

b. Das Natronsalz bildet ähnliche Krystalle, nur sind sie im kalten Wasser schwerer löslich, auch ist ihr Geschmack etwas bitterer.

c. Das Ammoniaksalz besitzt die Eigenschaft der meisten übrigen Ammoniaksalze, daß nämlich die neutrale und selbst mit Ammoniak übersetzte Lösung beim Verdunsten, durch Ammoniakverlust, saure Reaction annimmt. Die aus dieser sauren Flüssigkeit anschließenden, nadelförmigen, im Wasser leicht löslichen Krystalle sind aber vollkommen neu-

tral. Die Lösung besitzt übrigens noch das Eigenthümliche, daß sie sich beim Verdunsten, auch in der gelindesten Wärme, bräunt durch theilweise Zersetzung des Salzes.

Mit den Lösungen dieser drei Salze erhielt ich folgende Reactionen:

d. *salzsaure Eisenoxydlösung* (welche zuvor so lange mit Aetzammoniak versetzt wurde, bis das niedergefallene Oxyd sich nicht wieder auflöste, dann aber filtrirt worden war) bildeten sie orangerothe, in freier Säure leichtlösliche Niederschläge. Beiläufig sey erwähnt, daß es bei dieser Säure, wie bei der Bernsteinsäure (nach eigends hierüber von mir angestellten Versuchen) genügt, eine möglichst neutrale salzsaure Eisenoxydlösung anzuwenden, ja die Neutralisation mit Ammoniak zu Irrthümern Veranlassung geben kann, besonders wenn das zur Lösung angewandte Wasser nicht einen hohen Grad von Reinheit besitzt.

e. Mit einer ziemlich concentrirten Auflösung des *schwefelsauren Eisenoxyduls* geben sie weißgelbliche Niederschläge, wie die bernsteinsäuren Salze, nach dem mündlichen Vortrage meines verehrten Lehrers, des Herrn Geh. Hofrathes *Wurzer*; während andere Chemiker, z. B. *Berzelius*, eine grau-grünliche Färbung angeben. Bemerken muß ich aber hiebei, daß die Lösung des Eisenoxydulsalzes vollkommen neutral seyn muß. Ich hatte mir dasselbe selbst bereitet, die Krystalle abgewaschen, zur Entfernung von Spuren etwa anhängender freier Säure gelinde erhitzt und dann erst in Wasser gelöst. Um jede Einwirkung der atmosphärischen Luft auszu-

schliessen, wurde mit der Reactionsmischung ein Gläschen bis an den Rand angefüllt und wohl verstopft. Meist entstand der Niederschlag erst nach einigen Stunden. Als Gegenversuch und zum Beweise, daß der erzeugte Niederschlag keinesweges von dem Sauerstoff der Atmosphäre bedingt werde, stellte ich einen Theil der Eisenlösung in einem offenen Gläschen hin, und selbst nach 24 Stunden zeigte sich noch nicht die geringste Trübung von etwa ausgeschiedenem Eisenoxyd. Uebrigens habe ich mich noch durch Gegenversuche von der vollkommenen Aehnlichkeit beider, von diesen und von den bernsteinsäuren Salzen in der schwefelsäuren Eisenoxydullösung gebildeten, Niederschläge überzeugt.

f. Mit einer gleichfalls ziemlich concentrirten Auflösung des *schwefelsäuren Kupferoxyds* bildeten sich augenblicklich, unter Umänderung ihrer blauen Farbe in eine smaragdgrüne, krystallinische Niederschläge von hellerer Farbe.

g. Mit der Lösung des *salpetersäuren Quecksilberoxyds* gaben sie reichliche weisse Niederschläge; die *salzsaure* und *salpetersaure Quecksilberoxydlösung* zeigten erst nach einigen Stunden eine schwache Trübung.

h. Mit *salpetersaurer Silberoxydlösung* bildeten sich weisse, am Sonnenlichte sich schwärzende Niederschläge.

i. Mit *Bleisalzen* weisse.

k. Ebenso mit *salzsaurem Kalke*. Diese letzteren schienen sich in *vielm* Wasser vollständig aufzulösen.

Geht nun auch aus diesen Thatsachen hervor,

dafs der eigentliche Zweck meiner Untersuchungen, Auffindung einer *praktisch vortheilhaften* Methode, die Bernsteinsäure auf *künstlichem* Wege darzustellen, nicht erreicht worden, und gnügen diese auch sogar nicht einmal, weder die vollkommene Uebereinstimmung der auf diesem Wege gewonnenen Säure mit der Bernsteinsäure auf eine, jeden Einwurf beseitigende, Weise nachzuweisen, noch dieselbe als eine neue von den bisher bekannten organischen Säuren mit gehöriger Schärfe und Klarheit zu charakterisiren: so scheinen sie mir dennoch Aufmerksamkeit zu verdienen, und lassen mich wünschen, dafs auch Andere diese Versuche wiederholen und bestätigen oder berichtigen möchten.

So viel ist indessen gewifs, dafs die von mir dargestellte problematische Säure die meiste Uebereinstimmung zeigt mit der *Bernsteinsäure*, von welcher sie sich nur unterscheidet:

1. Durch den mangelnden Geruch, der, von empyreumatischen Oele herrührend, als nur zufällig betrachtet werden muß, und bei der vollkommen chemisch-reinen Bernsteinsäure sicher auch fehlen wird.

2. Durch eine etwas gröfsere Löslichkeit, als die der nicht vollkommen reinen Bernsteinsäure der Officinen, mit welcher ich sie nur vergleichen konnte.

3. Ist es vor der Hand noch gar nicht entschieden, ob die chemisch reine Bernsteinsäure bei seiner Sublimation der in Rede stehenden analog sich verhalte, oder wirklich vollständig sublimire, was bekanntlich die gewöhnliche gleichfalls nicht thut.

Nach der Bernsteinsäure dürfte die neue problematische Säure noch die meiste Uebereinstimmung

zeigen mit der *Brenzschleimsäure* und der *Kampfersäure*; die Art ihrer Erzeugung muß namentlich auf die erstere unsere prüfende Aufmerksamkeit richten. Die *Brenzschleimsäure* fällt aber nur das basische nicht das neutrale essigsaure Bleioxydul (vergl. *A.* Versuch *g.*). Das neutrale brenzschleimsaure Bleioxydul ist sehr leicht löslich; bei Verdampfen seiner Lösung bilden sich auf der Oberfläche braune, durchsichtige, ölige Tropfen, bis die ganze Auflösung in eine solche ölige Masse verwandelt worden; die beim Erkalten erst pechartig, zähe, dann weiß und undurchsichtig wird.

Weniger ist dabei an die *Kampfersäure* zu denken, die nach *Brandes* jedoch auch einen rothbraunen Niederschlag hervorbringt. Aber nicht bloß der Geruch ihrer Dämpfe unterscheidet sie schon hinlänglich, sondern auch die bedeutend geringere Löslichkeit der *Kampfersäure* sowohl, als auch der damit dargestellten drei, den oben beschriebenen entsprechenden, Alkalisalze, welche letztere 100—200 Th. kaltes Wasser zu ihrer Lösung bedürfen (vergl. *A.* Vers. *c.* und *B.* Vers. *a. b.* und *c.*).

Noch bleibt mir übrig einige Worte zu sagen über die Resultate welche ich auf den beiden anderen der oben genannten Wege erhalten.

II. *Behandlung der Stärke mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Braunstein, und mit einem Gemisch von Salzsäure und Braunstein.*

Ich versuchte auch den ersteren dieser Wege, obgleich mir nicht unbekannt ist, daß *Trommsdorf* durch ähnliche Behandlung Bernsteinsäure in Essig-

säure umgewandelt hat. Immer stand zu hoffen dafs wenigstens ein Theil der vielleicht erzeugten Bernsteinsäure, durch schnelle Verflüchtigung, der Zersetzung und Umwandlung in Essigsäure sich entziehen dürfe.

18 Loth Stärkmehl wurden mit eben so viel *Braunstein* und einer gleichen Quantität von, mit ihrem zwiefachen Gewicht Wasser verdünnter, *Schwefelsäure* einer sehr gelinden Destillation unterworfen, da die Masse anfangs sich sehr aufblähte; jedoch wurde die Feuerung bis zur gänzlichen Zerstörung der pflanzlichen Substanz fortgesetzt. Es schien sich hiebei nur wenig Kohlensäure zu entwickeln. Das wasserhelle Destillat (welches soviel, wie das angewandte Wasser betrug) roch wie eine mit schwefeliger Säure verunreinigte Essigsäure; dieselbe oben erwähnte talgartige Masse schwamm obenauf, aber in geringerer Menge, und im oberen Theile des Bauches und Halses der Retorte zeigte sich ein geringer Anflug von kleinen braunen Kryställchen, die in dem Destillate gelöst wurden.

Mit diesem verfuhr ich nun übrigens wie mit dem vorigen. Es wurde nämlich nach dem Filtriren mit kohlen-säuerlichem Kali neutralisirt, dann mit einfach essigsauerm Bleioxyd gefällt, und der 65 Gran schwere Niederschlag durch Digestion mit einem Drittel seines Gewichtes Schwefelsäure zersetzt, sodann die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet. Aber nur am Rande der sehr concentrirten Flüssigkeit zeigten sich geringe Spuren von Krystallisation, und bei fernerer Verdampfung trocknete die ganze Masse zu einer braungefärbten, Feuchtigkeit aus

der Luft anziehenden Haut ein, ohne Spuren von Krystallisation. Es ergab sich bei genauerer Prüfung, daß diese Masse schwefelsäurehaltig sey, und es blieb mir daher bei der geringen Quantität derselben kein besserer Weg zu ihrer Prüfung auf etwanigen Bernsteinsäuregehalt übrig, als Neutralisation mit Ammoniak und Beschränkung der Versuche auf solche Reagentien, bei welchen von dem Schwefelsäuregehalte kein störender Einfluß zu befürchten stand. In der That brachte die neutralisirte und filtrirte Flüssigkeit mit den, aus den angegebenen Gründen ausschließlicly angewandten, Lösungen vom salzsaurem Eisenoxyd, von schwefelsaurem Eisenoxydul und von schwefelsaurem Kupferoxydul ganz die nämlichen Reactionen hervor, wie die zuvor beschriebenen Salze.

Die große Menge des kohligen Rückstandes in der Retorte veranlaßte mich denselben Versuch mit der doppelten Menge Schwefelsäure und Braunstein zu wiederholen. Die Resultate blieben dieselben; aus dem mit kohlen-säuerlichen Kali neutralisirten Destillate schossen nadelförmige, dendritische Krystalle eines Salzes an, welches zwar die nämlichen Reactionen in jenen drei Metallösungen hervorbrachte, aber in zu geringer Menge erhalten wurde, als daß die Isolirung der Säure mit Vortheil hätte unternommen werden können. Der größte Theil des Destillates (das zuerst erhaltene erforderte 3 Unzen kohlen-säuerliches Kali zur Neutralisation) bestand übrigens aus Essigsäure; denn bei weiterer Verdampfung der neutralisirten Flüssigkeit blieb ein Salz, welches alle Eigenschaften des essigsauen Kalis besaß.

Wird Stärkmehl mit Braunstein und verdünnter

Salzsäure gekocht, so nimmt man im ersten Augenblicke der Einwirkung einen schwachen Geruch nach Chloringas wahr, der jedoch bald verschwindet, während die Masse stark aufschäumt. Das Chlorin scheint demnach im Augenblicke seiner Entwicklung an das Stärkmehl zu treten und zersetzend darauf einzuwirken. Auch hier schien sich mit den entweichenden Dämpfen ein concreter Stoff zu verflüchtigen, darum stellte ich den Versuch, wie die früheren; lieber in einem gläsernen Destillationsapparate an.

Ein halbes Pfund Stärke wurde mit ebenso viel Braunstein und $1\frac{1}{2}$ Pf. concentrirter, zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser, verdünnter Salzsäure bis zur anfangenden Verkohlung des Retorteninhaltes destillirt. Das anfänglich wasserhelle Destillat wurde gegen das Ende der Operation durch die bei der anfangenden Verkohlung der pflanzlichen Substanz sich entwickelnden Dämpfe gelb gefärbt. Im Retortenhalse hatten sich kleine Krystalle angelegt von denselben Eigenschaften, wie die bei den vorigen Operationen gebildete Säure. Das Destillat wurde auch hier mit kohlen-säuerlichem Kalk gesättigt, und in Betracht der Salzsäure, welche es enthalten konnte, mit salzsaurem Bleioxydul gefällt, der graulichweiße Niederschlag wie oben durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom schwefelsauren Blei abfiltrirten, durch Verdunstung concentrirten Flüssigkeit schoss gleichfalls eine geringe Menge kleiner Krystalle von den bezeichneten Eigenschaften an.

Die verhältnißmäfsig geringe Menge der bei diesen Operationen sich entwickelnden Kohlensäure macht es nicht unwahrscheinlich, daß die Umbildung

des Amylons in Bernsteinsäure in der That lediglich durch einen Entwasserstoffungs - Proceß bedingt werde; und nehmen wir dabei Rücksicht auf *Trommsdorf's* oben erwähnten Versuch, so würde dasselbe gelten für die Umwandlung der Bernsteinsäure in Essigsäure, und es ließe sich sogar denken, daß die bei diesen Operationen erzeugte Essigsäure sämmtlich durch fortgesetzte Deshydrogenisation der zuvor auf dieselbe Weise gebildeten Bernsteinsäure entstehe. Die Essigsäure müßte dann aber noch weniger Wasserstoff enthalten, als die Bernsteinsäure. Hiermit stimmt jedoch die chemische Constitution der Essigsäure, wie sie von *Döbereiner*, *Gmelin* und *Berzelius* angegeben wird, nicht überein; denn diese ist genau dieselbe, welche ich für das Amylon glaubte annehmen zu dürfen. Eine solche Uebereinstimmung ist zwar nicht beispiellos, aber hier nichts weniger als wahrscheinlich. Gern bescheide ich mich, daß ich im Irrthume bin, doch ist die wahre chemische Zusammensetzung der Essigsäure, die wir in wasserleerem Zustande noch nicht kennen, gleichfalls noch nicht gegen jeden Einwurf gesichert nachgewiesen. Ist die von jenen ausgezeichneten Chemikern angenommene chemische Constitution der Essigsäure als richtig anzusehen, so ließe sich die Bildung der Bernsteinsäure bei dem Verfahren von *Beissenhirtz* allerdings auch von einer Entwasserstoffung eines Theiles der Essigsäure ableiten — dies stimmt aber wieder nicht mit *Trommsdorf's* Erfahrungen. Auf meinem Standpunkte bin ich geneigt anzunehmen, daß sich die Bernsteinsäure auch in diesem Falle auf Kosten eines Theils, nur wenig modificirten

Amylons gebildet habe, welche in der neutralisirten Flüssigkeit sich aufgelöst befand. Wie dem auch seyn mag, die von mir aufgefundenen Thatsachen bleiben dieselben und verdienen sicher mehrseitige und fortgesetzte Untersuchung *).

3. Ueber Gay-Lussac's neue vegetabilische Säure,

v o m

Professor *Walchner* in Carlsruhe.

Der Besitzer der chemischen Fabrik zu Tann theilte mir vor längerer Zeit eine bei der Bereitung der Weinsteinssäure erhaltene vegetabilische Säure mit, die ich anfänglich für eine durch Kleesäure verunreinigte Weinsteinssäure hielt. Weitere Untersuchungen zeigten indessen, dafs sie in mehrfacher Beziehung von der Weinsteinssäure verschieden sey, und dafs sie keine Kleesäure enthalte. Die bald darauf erfolgte Abreise von Freiburg, dann Bau und Einrichtung eines neuen Laboratoriums, unterbrachen die angefangene Untersuchung. Ich habe sie später wieder aufgenommen, aber bis jetzt nicht beendigt. So viel ist gewifs, dafs sie eine neue vegetabilische Säure ist. Ob sie aber die nämliche sey, welche von *Gay-Lussac* neuerdings aufgefunden **) , kann ich für jetzt nicht entscheiden. *Gay-Lussac* könnte die Form der Krystalle noch nicht bestimmen. Die Säure, welche ich vor mir habe, ist deutlich krystallisirt.

*) Einige, mit Beziehung auf die beiden vorstehenden Abhandlungen, von mir zusammengestellte Bemerkungen und Zusätze, größtentheils Nachweisungen enthaltend über frühere, mehr oder minder problematische, künstliche Darstellung der Bernsteinssäure, sind, wegen Mangel an Raum, für das nächste Heft zurückgelegt worden. *Schw.-Sdl.*

**) Vgl. Jahrb. 1826. III. 381.

Die Grundform ist ein rhombisches Prisma mit schiefer Endfläche. Sie fällt *Gyps-Solution*, aber nicht im Augenblicke des Zutropfens, sondern erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde. Der Niederschlag besteht aus lauter kleinen Nadeln. Der in Kalkwasser erzeugte flockige Niederschlag, löst sich im Ueberschuß der Säure nur ganz wenig wieder auf, während der durch Weinsteinsäure hervorgebrachte durch einen Ueberschuß derselben gänzlich wieder verschwindet. In einer stark verdünnten Lösung von salzsaurem Kalke, die von Kleesäure sogleich getrübt wird, bewirkt sie erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzt. Mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt giebt sie *keine* Ameisensäure.

Nach dem, was *Gay-Lussac* über das Verhalten seiner Säure zur Gypslösung bemerkt, ist zu vermuthen, daß sie von der Säure, die ich besitze, verschieden ist.

Schon 1819 führte *John* im Handwörterbuche der allgemeinen Chemie, Bd. IV. 1te Abth. S. 125. und 549. eine vegetabilische Säure, unter den Namen *Säure aus den Voghesen* *), als eine eigenthümliche

*) *Gay-Lussac's* Säure stammt bekanntlich auch aus den Voghesen, und wir haben Gründe genug, an die Identität derselben mit den von *John* beschriebenen zu glauben. *John* führt von der seinigen an, sie komme im Handel als Sauerkleesäure vor, gleich einer anderen, sehr ähnlichen und wahrscheinlich identischen, welche aus den Rheingegenden stamme. Anfangs glaubte er, es sey diese problematische Säure lediglich eine Verbindung von Weinstein- und Kleesäure; dann, vielleicht durch Salpetersäure umgewandelte Weinsteinsäure, dennoch aber von unterschiedener Eigenthümlichkeit, obwohl sie mit der letzter-

auf. Sie stimmt, nach den wenigen Versuchen, die er mit derselben anstellte, darin mit meiner Säure überein, daß sie mit Kali ein saures, in kaltem Wasser schwer auflösliches Salz bildet, und daß ihre löslichen Salze das schwefelsaure Kupfer fällen. — Ich werde Ihnen meine Untersuchungen über diesen Gegenstand mittheilen, wenn sie geschlossen sind.**)

ren die größte Aehnlichkeit habe. Unter einander verwachsene, weiße, durchsichtige, dicke Tafeln und Prismen, sey die Form, in welcher sie krystallisire, übrigens sey sie luftbeständig, im Wasser leicht löslich und von saurerem Geschmacke, als Weinsteinsäure. Nur in *concentrirten* Auflösungen der *Kalksalze* bringe sie weiße, pulverige Niederschläge hervor. Mit *Kali* gebe sie ein saures, im Wasser schwerlösliches, in kleinen, rosettenförmig stralig zusammengehäuften Prismen krystallisirendes Salz; mit *Ammoniak* ein, aus kleinen, vierseitig prismatischen Nadeln, mit abgestumpften Seitenkanten und zweiflächiger Zuschärfung, stralenförmig zusammengehäuftes, Salz, welches an der Luft seine Durchsichtigkeit einbüße. Schwefelsaure *Kupferlösung* werde nach und nach vollständig davon zersetzt, wie von der Sauerkeesäure. Mit kohleensaurem *Mangan* bilde sie ein fleischrothes, und mit *Eisen*, in der Wärme, ein gelblich-weißes körniges Salz. Die krystallinischen Körner des *Mangansalzes* lösen sich, mit Hinterlassung einer geringen Menge eines fast unauflöslichen Salzes, im Wasser, und schießen daraus in Gestalt kurzer, durchsichtiger Prismen an, welche schwierig im Wasser wiederum sich auflösen.

Schw.-Sdl.

**) Aus einem Briefe des Herrn Verf. an den Dr. *Schweigger-Seidel* vom 30. März 1827.

Neue Bromverbindungen.

*Hydrobromnaphtha (éther hydrobromique)
und Bromcyan; festes Brom und fester
Brom-Kohlenwasserstoff,*

von
Serullas *).

(Der Königl. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am
15ten Jan. 1827.)

Gay-Lussac's meisterhafte Geschichte des Iodins **) hat sich erst neuerdings wieder in seiner ganzen, ohnehin schon allgemein anerkannten, Bedeutsamkeit gezeigt; sie diene zum Muster und Führer bei allen Verbindungen, welche mit dem Brom dargestellt worden sind. *Balard's* Hauptverdienst besteht eben in der Nachweisung der Analogie dieses neuen Stoffes mit dem Chlorin und Iodin; fast alles Uebrige liefs sich hiernach aus der grossen Verwandtschaft dieser Körper mit Leichtigkeit ableiten. Auf solche Betrachtungen gestützt habe ich einige von *Balard* noch nicht beschriebene Verbindungen dargestellt; und nur die Unmöglichkeit mir diesen Stoff in etwas gröfseren Quantitäten zu verschaffen, ist Schuld, dafs ich meinen Untersuchungen nicht die Ausdehnung zu geben vermochte, welche ich beabsichtigte.

Festes Brom.

Balard giebt an, das Brom erstarre bei 18° unter dem Gefrierpuncte nicht. Da ich mir zufällig

*) Aus d. *Ann. de Chimie et de Physique* Jan. 1827. S. 95.
in vollständ. Auszug mitgetheilt vom Dr. *Schweigger Seidel*.

**) *Ann. de chimie* XCl. 5. u. dies. Journ. XIII. 384. u. XIV. 35.

liquide schwefelige Säure zu künstlicher Kälteerzeugung für andere Zwecke bereitet hatte, kam mir der Gedanke, zu versuchen, ob die ungemaine Temperaturerniedrigung, welche diese Säure beim Uebergange aus der liquiden Beschaffenheit in die gasförmige hervorbringt, nicht vermögend sey, das Brom in den festen Zustand überzuführen; indem ich *Balard's* Versuchen zufolge voraussetzte, es sey eine sehr große Kälte zur Erreichung dieser Absicht erforderlich. Bald aber bemerkte ich, daß man nicht nöthig habe, zu einem so kräftigen Mittel seine Zuflucht zu nehmen; denn als ich die Glasröhre, in welcher das zum Versuch bestimmte Brom sich befand, vorher (gleichsam zur Vorbereitung) in eine Kälte erregende Mischung von 20° Temperatur unter dem Gefrierpuncte eintauchte, wurde das Brom augenblicklich fest und sehr hart, so daß es durch Stoßen sich zermalmen liefs. Dieser Versuch hat einen gleich günstigen Erfolg, wenn man das Brom in ein, auf der Kältemischung stehendes, Uhrglas schütet. Das Festwerden des Broms tritt zwischen $18 - 20^{\circ}$ unter dem Gefrierpuncte ein *).

Wirkung des Broms auf den Iodin-Kohlenwasserstoff.

Da ich an die gewaltige Einwirkung mich erinnerte, welche das Chlorin auf den Iodin-Kohlenwasserstoff ausübt, **) so konnte ich, immer von der

*) Man vergleiche hiermit *Liebig's*, im vor. Hefte S. 102. mitgetheilte, Erfahrung. Einer mündlichen Mittheilung zufolge, sahe auch Herr Geheimerath *Hermstädt* das Brom vorübergehend fest werden in einem kleinen, von einer Kältemischung umgebenen, Recipienten.

Schw.-Sdl.

**) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXII. S. 183. u. in dies. Jahrb. 1824. II. (Bd. XL) S. 426.

Analogie geleitet, nicht unterlassen auch die Wirkung des Broms auf die nämliche Substanz zu prüfen. Auch diese ist sehr lebhaft.

Als ich auf das in einer Glasröhre befindliche (in Ueberschufs angewandte) Brom eine kleine Quantität Kohlenstoffhydroiodin (2 Th. Brom, 1 Th. Kohlenstoffhydroiodin) warf, trat augenblicklich Zersetzung des letzteren ein. Es fand dabei grofse Wärmeentwicklung Statt, und man hörte, in dem Augenblicke der gegenseitigen Berührung beider Stoffe, ein Zischen, wie beim Eintauchen von rothglühendem Eisen in Wasser. Es bildet sich eine Bromiodin- und eine liquide Bromkohlenwasserstoff-Verbindung; ein Theil des Broms tritt demnach an die Stelle des Iodins, indem es sich mit dem Kohlenwasserstoff verbindet. Bei der Behandlung mit Wasser löst sich das Bromiodin auf und der durch freies Brom gefärbte Bromkohlenwasserstoff sammelt sich auf dem Boden des Gefäßes; durch Hinzufügung einer hinlänglichen Menge kaustischen Kalis läfst dieser sich entfärben.

Wendet man den Iodin - Kohlenwasserstoff im Ueberschufs an, so bildet sich nur wenig Brom - Kohlenwasserstoff, und nicht das obenerwähnte, sondern zweites Bromiodin (Brom - Doppelt - Iodin, *sous - bromure de iode*) mit der nämlichen Eigenschaft, welche Gay - Lussac bei seinem zweiten Chloriodin (Chlor - Doppelt - Iodin, *sous - chlorure d'iodé*) als charakteristisches Unterscheidungszeichen hervorhebt. Es entstehet nämlich, bei vorsichtiger Vermischung desselben mit kaustischer Kalilauge, ein Iodin - Niederschlag.

Nach dem Auswaschen mit wässriger Kalilö-

sung erscheint der Bromkohlenwasserstoff ungefärbt; er besitzt eine grössere Dichtigkeit als Wasser, einen durchdringenden, ätherischen Geruch und einen zuckersüßen Geschmack. Diesen theilt er dem Wasser mit, unter welchem er aufbewahrt wird, weil seine Löslichkeit in demselben nur sehr geringe ist. Er ist sehr flüchtig.

Offenbar stimmen diese Eigenschaften durchaus überein mit denjenigen, welche der liquide Körper besitzt, den ich unter dem Namen des *ersten Iodin-Kohlenwasserstoffs* (*proto-hydriodure de carbone*) beschrieben habe. *) Sie sind einander so ähnlich, daß man die beiden Verbindungen, ihrer physischen Beschaffenheit nach, leicht mit einander verwechseln könnte. In chemischer Hinsicht aber unterscheiden sie sich dadurch von einander, daß die Bromverbindung an freier Luft sich nicht färbt, wie die analoge Iodinverbindung; daß die erstere, auf glühendheißes Porcellan geschüttet, nicht violette Dämpfe entwickelt, wie die letztere, sondern nur weisse; und daß man endlich bei der Zerlegung dort Brom an der Stelle des hier vorhandenen Iodins findet.

Die von *Balard* angegebenen Eigenschaften der von ihm auf directem Wege dargestellten Bromkohlenwasserstoff-Verbindung, liefs mich anfangs im Zweifel, ob sie mit der so eben beschriebenen übereinstimme, oder mit der sogleich anzuführenden Hydrobromnaphtha; oder endlich, ob es eine dritte Verbindung der Art sey, was mir jedoch unwahrscheinlich vorkam. Den Geschmack, der allein hier

*) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXV. S. 311. u. dies. Jahrb. a. a. O. S. 443.

hätte entscheiden können, hatte *Balard* nicht angegeben. Durch einen directen Versuch aber habe ich mich von dem zuckersüßen Geschmack auch dieser und überhaupt von der Identität derselben mit der bisher besprochenen Verbindung überzeugt.

Fester Brom-Kohlenwasserstoff.

Eine andere, gleichfalls sehr merkwürdige, bisher unbekannte Eigenschaft des Brom-Kohlenwasserstoffs ist die, daß er in niedriger Temperatur fest wird und diesen Zustand noch 5—6 Grad über dem Gefrierpunkte behält. Unter diesen Umständen ist er so hart und zerbrechlich wie Kampfer.

Hydrobromnaphtha.

Ich erhielt die Hydrobromnaphtha fast auf demselben Wege, welchen ich früher zur leichtern Darstellung der Hydroiodinnaphtha angegeben habe*).

Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte 40 Theile starken 38 grädigen Alkohol und einen Theil Phosphor (in diesem Falle sahe ich keinen Nachtheil aus einem Ueberschusse von Phosphor entstehen); dann gießt man durch den Tubulus nach und nach in kleinen Portionen 7 bis 8 Theile Brom hinzu. So oft das Brom mit dem, unter dem Alkohol liegenden, Phosphor in Berührung kommt, verbinden sich beide Körper unter Wärmeentwicklung rasch mit einander. Man unterwirft dieses Gemisch hierauf einer gelinden Destillation und fängt das Product derselben in einem kleinen, gut abgekühlten Ballon auf. Wird das Destillat mit Wasser verdünnt, so scheidet sich die Hydrobromnaphtha augenblicklich ab und

*) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXV. S. 823. u. in dies. Jahrb. a. a. O. S. 447.

sinkt zu Boden. War etwas Säure mit übergegangen, so muß zum Waschwasser eine geringe Menge Kali hinzugefügt werden.

Auf diesem Wege erspart man die besondere Bereitung der Hydrobromsäure, welche hier der Bromphosphor liefert. Die Darstellung dieser letztern Verbindung erfordert einige Vorsicht: man thut nämlich wohl, die Vereinigung beider Körper in einer Atmosphäre von kohlen saurem Gase zu bewerkstelligen, um der heftigen Einwirkung auszuweichen, welche beim Zutritt von atmosphärischer Luft dabei Statt findet.

Die Hydrobromnaphtha ist ungefärbt, und nach langem Stehen durchsichtig; sie ist schwerer als Wasser, besitzt einen starken ätherischen Geruch, einen piquanten Geschmack und ist sehr flüchtig. Im Alkohol löst sie sich, vom Wasser wird sie daraus wieder gefällt; sie ändert ihre Farbe nicht, wie die unter Wasser aufbewahrte Hydroiodinnaphtha.

Bromcyan.

Nach einer ähnlichen Methode, wie diejenige, welche ich zur Darstellung des Iodincyan angewandt habe *), läßt sich auch das Bromcyan bereiten.

*) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXVII. S. 184. (u. in dies. Jahrb. 1826. I. (Bd. XIII.) S. 42.) Um das Iodincyan auf eine eben so interessante, als bequeme Weise zu gewinnen, stelle man eine geräumige Glasglocke auf eine große Glasscheibe, erhitze in einer kleinen Porcellanschale das, in den angegebenen Verhältnissen mit Iodin gemengte, Cyan-Quecksilber bis zu dem Augenblicke, wo, bei genugsam gesteigerter Erhitzung, das Iodincyan sich zu bilden anfängt; dann bringe man die Schale schnelligst unter die Glocke und überlasse den Fortgang der Operation sich selbst. Die Entwicklung des Iodincyans dauert gegen 15—20 Minuten fort, und bietet ein Schau-

Auf dem Boden einer kleinen tubulirten Glasrorte, oder auch einer etwas langen Glasröhre, bringe man 2 Theile trockenes Cyan-Quecksilber (damit dasselbe im Ueberschufs vorhanden sey) und stelle diese in kaltes Wasser oder in eine kältende Mischung — eine Bedingung welche im Sommer ganz unerläslich ist; sodann schütte man einen Theil Brom hinzu. Es findet sehr lebhaft e Einwirkung Statt; grose Hitze wird dabei entwickelt, dermassen das, ohne Abkühlung der Röhre, die Temperatur einen so hohen Grad erlangen würde, das ein groser Theil des Broms, ohne nur in Berührung zu kommen mit dem Cyan-Quecksilber, sich verflüchtigen müste. Bei dieser Operation bildet sich Brom-Quecksilber und Bromcyan; das letztere setzt sich in der Folge in krystallinischer Gestalt, als lange Nadeln, am obern Theile der Röhre aus Bromdämpfen ab, welche nach und nach verschwinden, indem sie bei Erkühlung der Röhre sich wieder verdichten und auf das Cyan-Quecksilber zurückfallen. Sodann pafst man an das offene Ende der Röhre einen kleinen Recipienten (ein wohl kalt erhaltenes Fläschchen) an, in welches das Bromcyan mit Hülfe gelinder Wärme übergetrieben wird. Dieses findet man bald in Gestalt kleiner sehr regelmäfsiger, ungefärbter und durchsichtiger Würfel, bald in Gestalt langer, sehr zarter Nadeln, krystallisirt.

Das Bromcyan besitzt eine so grose Aehnlichkeit mit dem Iodincyan, den physischen Eigenschaften nach, das man beide Körper sehr leicht mit

spiel dar, gleich zahllosen Schneeflocken von grösster Leichtigkeit und glänzender Weisse.

einander verwechseln könnte, insbesondere wenn ersterer Nadelform besitzt. Beide haben nämlich einen sehr piquanten und durchaus ähnlichen Geruch, nur ist der des Bromcyans viel durchdringender. Auch ist es noch viel flüchtiger als das Iodincyan; gegen 15° über dem Gefrierpuncte geht es gänzlich in Dampfgestalt über und krystallisirt dann plötzlich bei grösserer Abkühlung. Die Löslichkeit des Bromcyans im Wasser und Alkohol ist ebenfalls grösser als die des Iodincyans. Kaustisches Kali wandelt die Lösung desselben in eine solche von hydrocyan- und hydrobromsaurem Kali um *), welche mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Cyan- und Bromsilber liefert. Diese Verbindungen lassen sich leicht von einander trennen, da letztere im Ammoniak sich löst, nicht aber erstere, wodurch ein Mittel sich darbietet, vermöge dessen die Verhältnismengen der Bestandtheile des Bromcyans wahrscheinlich leicht sich werden bestimmen lassen.

Die verschiedenen Reactionen, welchen ich das Bromcyan unterwarf, liessen jederzeit das Brom mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften hervortreten, selbst unter Umständen, welche sehr geeignet gewesen wären das Zerfallen dieses Körpers in seine Elemente zu bedingen, wenn er nicht ein einfacher wäre.

*) Hier scheint ein Irrthum obzuwalten. Was wird aus dem Sauerstoff, der (sey es durch Zerlegung von Wasser oder durch Reduction des Kalis) doch jedenfalls ausgeschieden werden muss? Serullas's Versuchen mit dem Iodincyan zufolge, sollte man fast glauben, er müsse an das Brom treten? (Vgl. dies. Jahrb. 1825. I. od. Bd. XIII, S. 50.)

Das Bromcyan ist, nach der Wirkung zu urtheilen, welche es auf Thiere ausübt, ausnehmend giftig. Ein Gran davon, in etwas Wasser gelöst und mit Hülfe eines Trichters in den Schlund eines Kaninchens gebracht, tödtete dasselbe augenblicklich, wenigstens ebenso schleunig als Hydrocyansäure es gethan haben würde. Auch diese Eigenschaft hat es mit dem Iodincyan gemein.

Die Prüfung der Eigenschaften des Bromcyans ist weder ohne Schwierigkeit, noch ohne Gefahr, seiner großen Flüchtigkeit und tödtlichen Wirkung wegen. Auch abgesehen von dem Mangel an Brom welcher mich hiebei stehen bleiben hiefs, würde schon mein beständiges Uebelbefinden bei diesen Versuchen sehr wahrscheinlich mich gezwungen haben, dieselben aufzugeben, auch wenn ich die nöthigen Materialien zu ihrer Fortsetzung besessen hätte. Dennoch habe ich mir vorgenommen sie zu verfolgen, sobald mir wieder Brom zu Gebote stehen wird.

Anmerkung. Einer brieflichen Mittheilung zufolge, hat Herr *Jac. Timmermann* (von welchem die interessanten Versuche über künstliche Erzeugung der Bernsteinsäure (S. 221 u. ff.) herrühren) auch in der Mutterlauge der Saline von *Nauheim* Brom aufgefunden; und Herr Prof. *Marx* in Braunschweig theilt mir so eben unter mehreren anderen Nachrichten von neueren wichtigen Arbeiten unseres ausgezeichneten *Stromeier's* auch die mit, daß derselbe in der Mutterlauge der Saline von Salzgitter gleichfalls eine große Quantität Brom nachgewiesen; zugleich habe er bei ihm auch vollkommene Würfel und Oktaëder vom Bromkalium gesehen. (Vgl. S. 103.). Schon früher gab Herr Hofrath *Stromeier* davon Nachricht (*Kastner's Archiv* B. X. S. 117.), daß er das Brom in mehreren Soolen, als der von Lüneburg, Pymont, Salz der Helden und Sülbeck, wie auch im Nordseewasser aufgefunden und die Versuche *Balard's*, so weit er sie wiederholen konnte, bestätigt gefunden habe. (Vgl. auch S. 257.)

Vielleicht dürfte es dem Leser nicht unangenehm seyn, wenn er diejenigen Mineral- und Salzquellen, in welchen bis jetzt (insbesondere in Deutschland) Brom aufgefunden wurde, mit den dazu gehörigen litterarischen Nachweisungen, hier zusammengestellt findet. Was die in diesem Jahrbuche mitgetheilten Nachrichten anlangt, so ist es natürlich nur nöthig, auf das Register des vorigen Jahrganges und auf das vorige Heft des laufenden zu verweisen. Uebrigens fand Herr Hofrath *A. Vogel* Brom in der Mutterlauge von der Bayerischen Saline Rosenheim (*Kastner's* Archiv B. IX. S. 378.); Herr Hofrath *Kastner* in der Soole von Ludwigshall bei Wimpfen, minder deutlich im Wiesbadener und Emser Wasser (a. a. O. S. 383.) und Herr Professor *Ficinus* zu Dresden in der Ragozyquelle bei Kissingen (a. a. O. Bd. X. S. 61.). In der Mutterlauge der Saline Hall in Tyrol wurde es von Hrn. *Ludwig* aufgefunden (*Baumgartner's* und *v. Ettinghausen's* Zeitschr. n. s. w. B. II. S. 417.). Von Hrn. Prof. *Liebig's* Auffindung des Broms in der Kreutznacher Soole, wie von seiner eigenen Nachweisung desselben in der von Rappenaun gab Herr Prof. *Geiger* Nachricht (Magaz. f. Pharm. Bd. XVI. [Nov. 1826.] S. 125. u. 207.). Untersuchungen, welche Herr Hofr. *R. Brandes* und dessen Bruder *W. Brandes* angestellt, ließen den Bromgehalt der Soole zu Salzuflen noch zweifelhaft (dessen Archiv B. XX. S. 145. vgl. B. XIX. S. 268.). Herr Apotheker *Aschoff* in Herford fand dasselbe neben Iodin in der Soole von Rehme bei Minden (a. a. O. B. XX. S. 148.). Herr Prof. *Gübel* glaubte es in der Mutterlauge der Saline zu Sulze erkannt zu haben, fand aber bei Wiederholung seiner Versuche, daß er Chloreisen dafür angesehen (ebendas. vgl. B. XIX. S. 268.) Von Hrn. Prof. *Gmelin's* in Tübingen Ausscheidung des Broms aus dem Wasser des toten Meeres gab zuerst Nachricht der *Hesperus* (Nov. 1826. S. 1189. vgl. *Kastner's* Archiv. B. X. S. 59.). Die vollständige ausgezeichnete Analyse dieses Wassers findet sich in dem Württemberg. naturwissenschaftl. Abhandl. (B. I. Hft. 3. S. 1 u. ff); die Resultate derselben theilt *Poggendorff* mit (dessen Annalen B. IX. [Jan. 1827.] S. 177.) und erinnert dabei, außer den von *Gmelin* angeführten vier früheren Analysen dieses Wassers, an eine fünfte vom Hrn. Geh. R. *Hermstädt* (in dies. Jahrb. B. IV. S. 153.), der, wie den Lesern bekannt, nachher gleichfalls Brom darin auffand (Jahrb. 1826. III. 256. auch in *Poggendorff's* Ann. B. VIII. S. 474.). Bemerkungen über das Brom, vorzüglich Wiederholungen einiger Versuche *Balard's* und Vergleichen desselben mit dem Chloriodin theilten noch mit die Herren *van Mons* (*Brandes*

Archiv B. XIX. S. 142.), *Liebig* (*Kastner's Archiv* B. IX. S. 256.) und *A. Vogel* (ebendas. B. X., S. 119.).

Was den neuerlich bekannt gewordenen Iodinegehalt von Mineralquellen anlangt, so mag hier noch der Auffindung desselben in dem Mineralwasser zu Bennington durch den Dr. *Tucker* (*Ann. of Philos.* Nov. 1826. S. 390.) Erwähnung geschehen. In den Quellen von Harrowgate, Moffat und Pitcaithly suchte er dasselbe vergeblich. Herr Hofrath *A. Vogel* hatte bekanntlich darauf aufmerksam gemacht, daß das Mineralwasser von Heilbrunn bei Tölz in Baiern Iodin an Natron gebunden enthalte (*Kastner's Archiv* B. VI. S. 333.). Hr. *Emil Dingler* überzeugte sich, daß es in zu geringer Menge darin vorhanden sey, um sich mit Vortheil daraus ausscheiden zu lassen, und giebt Methoden an, den Iodinegehalt solcher Wasser zu bestimmen (*Brandes Archiv* B. XIX. S. 173.). Hr. Apotheker Dr. *Tuchen* hatte die Erfahrung gemacht, daß das Iodin mit einigen ätherischen Oelen fulminire, mit andern nicht, und glaubte hierauf eine Prüfungsmethode derselben auf ihre Reinheit gründen zu können (vgl. dessen Uebersicht der wichtigsten Reagentien u. s. w. Naumburg 1825, und *Geiger's Magaz.* B. XV. S. 278 ff.). Eine spätere Erfahrung des Herrn *Schütze* (ebendas. B. XVI. S. 371.) macht diese Hoffnung verdächtig.

Schw.-Sdl.

D o p p e l s a l z e .

Ueber einige besondere Verbindungen.

von

J u s t . L i e b i g .

Bonsdorf hat in den *Annale de chimie etc.* T. 34. p. 142 einige Versuche über die Verbindungen elektronegativer Chlormetalle mit elektropositiven bekannt gemacht*), welche ihn zu dem Schlusse geführt haben,

*) Diese Abhandlung *Bonsdorf's* soll im nächsten Hefte nachgeliefert werden. Auch ist damit die, S. 119, des vorigen Heftes mitgetheilte, vorläufige Notiz von analogen Untersuchungen *Boullay's* zu vergleichen. In Beziehung auf die letzteren ist zugleich an die von *Caillot* und *Corriol* entdeckte Verbindung des Doppeltiodinquecksilbers mit Ammoniak zu erinnern. (*Jahrb.* B. LX. S. 379.) Schw.-Sdl.

dafs die ersteren dieser Verbindungen gegen die letzteren die Rolle einer Säure spielen, und man sie nicht als Doppelsalze betrachten könne. Ich habe diesen Gegenstand vor längerer Zeit aus demselben Gesichtspuncte bearbeitet, allein diese Arbeit ist nicht ausgeführt worden, weil dem allgemeinen Schlusse, zu welchem ich gelangen wollte, mehrere Versuche entgegen waren, die ich unten beschreiben werde.

Die Verbindung von Chlorquecksilber mit Chlorkalium habe ich in Gestalt seidenglänzender Nadeln erhalten, die in sternförmigen Gruppen krystallisirten; dieses Salz schlägt sich nieder wenn eine Auflösung von Chlorkalium und Chlorquecksilber, die einen grossen Ueberschufs des letztern enthält, mit Weingeist vermischt wird.

1,826 Gr. bei 100° getrocknet, hinterliessen nach dem Glühen 0,645 Chlorkalium; es enthält mithin 1 MG. Chlorquecksilber auf 1 MG. Chlorkalium. Die Verbindung des Chlorquecksilbers mit Chlorcalcium habe ich nicht krystallisirt erhalten; sie ist sehr zerfliefslich. Die Eigenschaften der übrigen von *Bonsdorf* beschriebenen Salze stimmen vollkommen mit denen überein, welche ich erhalten habe, ebenso auch die Verbindungen des Iodquecksilbers mit positiven Iodmetallen.

Eine andere Reihe von Salzen, welche sich nicht nach der Ansicht *Bonsdorf's* classificiren lassen, erhält man, wenn in eine kochende Auflösung von Chlorquecksilber so lange Iodquecksilber getragen wird, als sich darin noch auflöst; die Flüssigkeit läfst beim Abdampfen kein Iodquecksilber fallen, und es krystallisirt aus derselben nach dem Erkalten ein wei-

ises Salz in zackigen, Farrenkraut ähnlichen Blättern. Im Wasser aufgelöst, mit Salmiakauflösung und kohlen-saurem Natron vermischt, schlägt sich basisches salzsaures Quecksilber - Ammoniak nieder, und die Flüssigkeit enthält alsdann Iodkalium. Es besteht aus 2 MG. Chlorquecksilber und 1 MG. Iodquecksilber. Vermischt man eine Auflösung von Chlorquecksilber mit Cyanquecksilber, und dampft die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade ab: so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer weissen Masse, die keine deutliche Krystallgestalt zeigt, und bei einer sehr gelinden Wärme wieder flüssig wird; im Wasser ist sie sehr leicht auflöslich. Mit kohlen-saurem Kali giebt die Auflösung einen citronengelben Niederschlag, der sich in Säuren unter Entbindung von Blausäure ohne Aufbrausen auflöst.

Verbindungen anderer Art erhält man, wenn man Chlorsilber oder Iodsilber mit Cyankalium über-gießt, diese lösen sich mit Leichtigkeit darin auf, und durch Abdampfen lassen sie sich krystallisirt erhalten. Diese Doppelsalze sind im Weingeist un-auf löslich; kocht man Chlorkalium oder Iodkalium mit Cyansilber, so erhält man diese Verbindungen nicht, sondern es bildet sich bei dem ersteren Chlor-silber und das bekannte Doppelcyanure aus Cyansilber und Cyankalium, bei dem letzteren Iodsilber, und dieselbe Verbindung.

Diese letzteren Salze schliessen sich an die Ver-bindung des Cyan - Quecksilber mit Iodkalium an, welche *Caillot* entdeckt hat *). Dieses Salz läßt sich

*) *Caillot* machte seine Entdeckung in dem Februarhefte der *Ann. de chim. etc.* 1822. bekannt. Da sie in dieser

mit Leichtigkeit rein darstellen, wenn man eine Auflösung von Iodkalium in Weingeist mit einer Auflösung von Cyanquecksilber vermischt; es schlägt sich

Zeitschrift noch nicht erwähnt wurde, so möge folgender Auszug hier einen Platz finden.

Bei der Vermischung concentrirter wässeriger Lösungen von Cyanquecksilber und Iodinkalium bildete sich ein weißer, perlartiger Niederschlag, der, gehörig abgewaschen, dann im Wasser gelöst und diese Lösung gelinde verdunstet, daraus in zarten, glänzenden Blättchen krystallisirte. Diese sind luftbeständig, im trockenen Zustande geruchlos, ihre Auflösung aber besitzt einen Bittermandelgeruch. In gewöhnlicher Temperatur erfordern sie ihr sechzehnfaches Gewicht Wasser zur Lösung, in höherer aber viel weniger. Im Alkohol lösen sie sich schwieriger; es sollen bei gewöhnlicher Temperatur dazu ungefähr 96 Theile von 34° (Baumé) erforderlich seyn. In der Hitze wird diese Verbindung zerlegt, und stößt nach *Caillot* Cyanogengas, Quecksilber und einfaches Iodin-Quecksilber in grünlich-gelben Dämpfen aus; im Rückstande bleibt geschwärztes Iodinkalium. Dagegen wird sie weder von freien, noch mit Säuren verbundenen Alkalien zersetzt; Bleisalze aber bringen gelbe Niederschläge (von Iodinblei) in ihrer Auflösung hervor, und vom Schwefelwasserstoff wird sie mit schwarzer Farbe gefällt.

Noch will ich gleich an dieser Stelle (an ein anderes Doppelsalz erinnern, welches von demselben Chemiker, in Verbindung mit *Eug. Podevin* (*Journ. de Pharm.* May 1825. S. 246. vgl. auch *Geiger's Magaz.* B. XIV. S. 29.) entdeckt wurde, und das zu der, gleich nachher vom Hrn. Prof. *Liebig* erwähnten, Klasse von Körpern insofern gerechnet werden muß, als es sich dabei um die Vereinigung eines binär zusammengesetzten Salzes mit einem tertiären, oxydirten handelt. Es ist dies die Verbindung des Cyanquecksilbers mit chromsauren Kali (nicht mit Kali, wie es im Original, ohnfehlbar durch einen Druckfehler, heißt).

Aus der verdunsteten Lösung gleicher Gewichtsmengen von chromsaurem Kali und Doppeltcyanquecksilber, krystallisirte eine, aus Nadeln und Blättchen bestehende, gelbe Krystallmasse, die an der Luft sich nicht verändert, einen stiptischen Quecksilber-Geschmack besitzt und im heißen Wasser viel leichter sich löst, als im kal-

aus der Flüssigkeit sogleich nieder. Getrocknet besitzt es eine weiße Farbe, und einen Glanz, der es von polirtem metallischem Silber nicht unterscheiden läßt; es enthält kein Krystallwasser. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt es, entläßt Cyan, dann Quecksilber und es bleibt Iodkalium zurück. Durch Säuren wird es zersetzt, indem sich Iodquecksilber niederschlägt und Blausäure frei wird. 1,320 Gr. gaben mit verdünnter Salzsäure übergossen 0,610 Gr. Iodquecksilber und 0,235 Gr. Chlorkalium = 0,515 Gr. Iodkalium + 0,805 Gr. Cyanquecksilber; es enthält mithin 2 M G. des letzteren und 1 M G. Iodkalium.

Vermischt man eine siedend heiße Auflösung von salpetersaurem Quecksilber mit Iodkalium, und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, so krystallisirt daraus während dem Abdampfen ein Doppelsalz aus Iodquecksilber und salpetersaurem Quecksilber, in rothen sehr glänzenden schuppigen Krystallen; durch Kochen im Wasser wird es zersetzt. Dieses Salz gehört unter die Klasse von Körpern, welche Herr *Wöhler* entdeckt hat *).

Es wird schwer seyn diese Salze nach unserer

ten. Von den Alkalien wird die Lösung derselben nicht verändert, wohl aber wird sie von den Salzen der alkalischen Erden, von Eisen- und Blei-, von hydrothionsauren und hydroiodinsauren Salzen zersetzt. Eben so von concentrirten Mineralsäuren, welche Blausäure daraus entwickelten. — Wird die wasserleere Verbindung in einer Röhre erhitzt, so zersetzt sie sich mit flammendem Lichte; Kohlensäure und Kohlenoxyd-, Cyan- und Stickgas werden frei; Quecksilber sublimirt und im Rückstande bleibt eine schwarze, schwammige Masse aus Kohle, Chromoxyd und cyansaurem (?) Kali, mit eingesprengten Quecksilberkügelchen. Wird diese Masse an freier Luft erhitzt, so wandelt sie sich in chromsaures Kali um. Keines der übrigen chromsauren Alkalien liefs sich mit dem Cyanquecksilber verbinden. *Schw.-Sdl.*

*) Man vergleiche *Wöhler's* Abhandlung „über eine besondere Art von Verbindungen“ (*Poggendorf's* Ann. B. I, S. 231 ff.), in welcher die Doppelsalze von salpetersaurem Silber mit Cyan-Silber, -Quecksilber und -Kupfer beschrieben findet. Auch ist nachzulesen, was *Berzelius* in seinem 5. Jahresberichte S. 144. darüber sagt.

Schw.-Sdl.

jetzigen Nomenclatur zu classificiren, nach der *Bonsdorf'schen* Ansicht läßt sich dieses, wie es mir scheint, ebensowenig bewerkstelligen. Obgleich ich glaube, daß die Ansicht *Bonsdorf's*, von der, welche *Berzelius* über die flusssäuren Doppelverbindungen und über die Schwefelsalze aufgestellt hat, wenig abweicht: so scheint mir diese, besonders in Hinsicht auf die Verbindungen elektronegativer Cyanmetalle mit elektropositiven, nicht consequent zu seyn: denn das Cyansilber und das Cyanquecksilber verhält sich gegen Cyankalium viel eher, als eine Säure, als der Schwefelarsenik zu dem Schwefelkalium *).

Ich habe in einer andern Zeitschrift die Analyse eines besonderen Doppelsalzes bekannt gemacht, welches 2 MG. Chlormagnium 1 MG. Chlorkalium und 12 MG. Wasser enthält **). Nach der Ansicht von *Bonsdorf* würde man es Chlormagniumsaurer Kalium nennen müssen; ich glaube nicht, daß man die Zusammensetzung dieses Salzes auf eine andere Art betrachten kann, als man zeither die Verbindung von schwefelsaurer Bittererde mit schwefelsaurem Kali

*) In Bezug auf diese Doppel-Cyan-Verbindungen ist nächstzulesen, was *Berzelius* in seinem Lehrbuche und schon früher in seiner Abhandlung über die Zusammensetzung der eisenhaltigen blausauren Salze (*Journ. B. XXX, S. 1 ff.*), dann auch in seinem Jahresber. I. 45. III. 95. u. IV. 93. darüber gesagt hat. Mehrere interessante Verbindungen dieser Art (außer den früher durch *von Itner* bekannt gewordenen) stellten Herr *Hofrath Lp. Gmelin* und Herr *Dr. Wöhler* zuerst dar. (Vgl. *Jahrb. B. VI. S. 290.* und insbesondere *B. IV. S. 325 u. f.*)
Schw.-Sdl.

•) Vgl. *Kastner's Archiv B. IX. S. 316 ff.* Dieses in irregulären Oktaëdern (oft mit abgeatumpften Endspitzen) krystallisirende, Doppelsalz schießt in bedeutender Menge aus der Mutterlauge der Soole zu Salzhausen an, dessen Analyse Herr Prof. *Liebig* in derselben Zeitschrift (*B. V. S. 454 ff.*) mitgetheilt hat. Künstlich läßt es sich nicht darstellen; denn mit wenig Wasser übergossen, zerfällt es in salzsaure Magnesia, die sich auflöst, und in salzsaures Kali, welches am Boden liegen bleibt. Mit Schwefelsäure zersetzt, wandelt es sich in das bekannte Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali um.
Schw.-Sdl.

betrachtet hat. Unter diesem Gesichtspuncte sind die Verbindungen des Chlorquecksilbers mit elektropositiven Chlormetallen ähnliche Doppelsalze.

Vermischte Notizen.

1. Neues, äussers: empfindliches Reagens auf Salpetersäure,

von

J u s t. L i e b i g.

Man löst das fragliche Salz in wenig Wasser auf, fügt einige Tropfen einer Auflösung von Indig in Schwefelsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit blau gefärbt wird, gießt noch einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinein, und erhitzt dieselbe bis zum Sieden. Enthält sie nur $\frac{1}{240}$ freier, oder an Basen gebundener Salpetersäure, so verliert sie beim Sieden ihre blaue Farbe und wird gelb. Löst man in der Flüssigkeit, die man prüfen will, vor dem Zusatz der Schwefelsäure, etwas Kochsalz auf, so wird $\frac{1}{800}$ Salpetersäure noch angezeigt. *Wurzer's Probe* *) ist ebenfalls sehr anwendbar **).

2. Vorläufige Nachricht über *Stromeier's* Auffindung des Naphthalins in Braunkohlen, eines Harnsteins aus Xanthogenoxyd, der wahren Natur des brachytypen Kalkhaloids und einer sicheren Methode Bittererde und Kalk zu scheiden,

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

Meinen sehr geschätzten Freund *Stromeier* fand ich in Göttingen wie gewöhnlich mit eigenthümlichen

*) Vgl. Jahrb. 1825. II. 354.

**) Aus einem Briefe an den Dr. *Schweigger-Seidel* vom 19. April 1827, worin der Herr Verfasser zugleich meldet, dass er mit Untersuchungen über das *Welter'sche* und Indigo-Bitter beschäftigt sey, die ihm bereits interessante Resultate geliefert habe. Vielleicht schon im nächsten Hefte dieser Zeitschrift hofft der geachtete Hr. Ver-

und fruchtbaren Untersuchungen beschäftigt, deren Resultate er nächstens ausführlich bekannt machen wird. So zeigte er mir Braunkohlen aus der Schweiz, zwischen deren Lamellen sich ein harzähnlicher Stoff abgelagert hatte. Er hat nur gefunden, daß dieser beinahe in allen seinen Eigenschaften mit der *Naphtaline* übereinkomme*). Auch sah ich bei ihm einen ziemlich großen Harnstein, (der in Göttingen von Hrn. Hofrath *Langenbeck* ausgezogen worden war) von gelblichem und fettigen Ansehen. Die Versuche, die Herr Hofrath *Stromeier* in meiner Gegenwart damit anstellte, überzeugten mich von der Wahrheit seines Fundes, daß nämlich jenes Concrement fast ganz aus dem bis jetzt so wenig beobachteten *Xanthoxyd* bestehe**). Ebenso fand er, daß das brachy-

fasser diese dem chemischen Publicum vorlegen zu können. Diese vorläufige Nachricht wird den Lesern eben so angenehm seyn, als es uns Vergnügen macht, dieselbe mittheilen zu dürfen.

d. Red.

- *) Von diesem merkwürdigen Fossil ist bereits eine vorläufige, vom Hrn. Hofrath *Stromeier* selbst herrührende, Nachricht in *Kastner's Archiv* (1827.) B. X. S. 118. zu finden. Es rührt aus einem Braunkohlenlager unweit St. Gallen her, und wurde zuerst vom Hrn. Obrist v. *Scheerer* beachtet, dem zu Ehren Hr. Hofrath *Stromeier* dieses Fossil *Scheererit* zu nennen vorschlägt. *Schw.-Sdl.*
- ***) Diese merkwürdige Substanz wurde bis jetzt, so viel mir bekannt, nur ein einziges Mal von *Marcet* in einem nur 8 Gran schweren Steine gefunden. Sie erhielt den Namen von ihrer charakteristischen Eigenschaft, bei Behandlung mit Salpetersäure eine citronengelbe Farbe anzunehmen. Hierdurch besonders unterscheidet sie sich vom Blasenoxyd, welches eine Verbindung von weißer Farbe mit dieser Säure liefert. Auch besitzt sie einen eigenthümlichen Geruch beim Verbrennen, und ist auflöslicher im Wasser, aber weniger auflöslich in Alkalien und Säuren, als das Blasenoxyd, von welchem es außerdem noch durch sein blätteres Gefüge abweicht. Ausführlichere Angabe seiner Eigenschaften findet man in *Marcet's* trefflicher Abhandlung über die Harnsteine (vgl. dies. Journ. B. XXVI. [1819.] S. 29.). Fast scheint es, als bilde sie einen Uebergang von der Harnsäure zum Blasenoxyd, wenn nicht gar eine Verbindung dieser beiden Körper — doch darüber dürfen wir von Hrn. Hofrath *Stromeier* am sichersten Aufschluß hoffen. Wohl überflüssig, fast möchte die Erröthung erscheinen, daß man sich durch die Namenverwandtschaft nicht verleiten lassen dürfe.

type Kalkhaloß von *Mohs* reine kohlen-saure Bittererde sey, und ist bei dieser Gelegenheit auf eine sichere Methode zur Scheidung jener Erde von der Kalkerde gekommen. Auch von diesen Arbeiten war ich Zeuge, und war wieder sehr erfreut über die Umsicht, Ruhe und Genauigkeit, mit der *Stromeier* alle seine Analysen anstellt. *)

3. Fortwährend phosphorescirender Flußspath:

In *Quarterly Journ. of science* 1827. I. (N.R.) S. 232 findet sich folgende interessante, aus dem *Bullet. de la soc. philom.* 1826. S. 104 entlehnte, Notiz.

Der flußsaure Kalk, obschon eine im hohen Grade phosphorescirende Substanz, muß dennoch entweder erhitzt oder gerieben werden, wenn er Licht spenden soll. Ein aus *Odon-schelon*, in Dauurien, her-rührender Flußspath leuchtete jedoch ohne eine solche Vorbereitung und zwar mit solcher Stärke, daß das Fossil sichtbar blieb, auch wenn die Dunkelheit nicht vollkommen war. Das Leuchten desselben dauert noch immer fort und keine Andeutung auf das Anfhören dieser Eigenschaft ist zu spüren. Die Intensität des Lichtes bleibt nicht immer dieselbe; sie scheint nach den Veränderungen in der Atmosphäre sich zu richten; bei feuchtem und stürmischen Wetter ist sie am größten. Der Contact der Luft scheint gleichfalls auf sein Leuchten Einfluß zu haben; denn als Stücke dieses Fossils acht Tage lang in eine Schieb-lade verschlossen worden waren, fand man sie kaum noch leuchtend, wurden sie aber der Luft ausgesetzt, so erhielten sie ihren ursprünglichen Lichtglanz wieder. **) Werden sie in Wasser gelegt, so scheint

an eine chemische Analogie dieses Xanthoxyds mit dem Xanthogen zu denken (vgl. Jahrb. B. VI. 1. u. B. XIII. 16.) — Von anderen merkwürdigen Harnconcretionen im folgenden Heft.

Schw.-Sdl.

*) Aus einem Briefe an den Dr. *Schweigger-Seidel* vom 29. April 1827, woraus schon S. 249. Anm. eine Notiz mitgetheilt wurde.

d. Red.

**) Hier bleibt es unentschieden, ob der Zutritt der Luft

der Grad ihrer Phosphorenz constanter zu bleiben. Das von denselben ausgehende Licht besitzt eine schwache gelblich grüne Färbung; ein Stück von 2 Zoll im Durchmesser entwickelte es in solcher Stärke, daß in der Entfernung von einigen Linien Worte gelesen werden konnten. Nach *Becquerel's* Erfahrungen übt die Hitze einen großen Einfluß auf die Phosphorescenz aus: bei 0° ist sie kaum bemerkbar; in kochendes Wasser gelegt, wird sie sehr lebhaft; auf bis zu 300° C. (572° F.) erhitztem Quecksilber wurde das Leuchten so stark, daß Druckschrift noch in einem Abstände von $7\frac{1}{2}$ Zoll lesbar war. Diese hohe Temperatur thut jedoch der phosphorescirenden Kraft des Minerals, bei gewöhnlicher Temperatur, eine kurze Zeit lang Eintrag; wird es aber nur wenige Stunden lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird das Leuchten in seiner völligen, ursprünglichen Stärke wieder hergestellt. Endlich scheint es, als ob, bis jetzt noch nicht erkannte, atmosphärische Ursachen einen großen Einfluß darauf ausüben.

Der Zweck dieser Notiz ist, die Ursache dieser merkwürdigen Eigenschaft jenes Flußspathes, daurend fortzuleuchten, zu ermitteln. Er wurde in einem Felsen von Urgranit aufgefunden, begleitet von Beryll, Topas, Wolfram u. s. w. und unterscheidet sich von den gewöhnlichen Varietäten des Flußspathes durch seinen eigenthümlichen Wachs- oder Honigglanz. Gewöhnlich ist er dicht, und zeigt dann eine durchwachsenere (*interlaced*) Structur als die übrigen Varietäten; bisweilen kommt er krystallisirt vor, und dann zwar in sehr complicirten Formen.

oder des Lichtes Ursache dieser Veränderungen sey. Die Analogie und einige nachher erwähnte Umstände scheinen mir für das Letztere zu sprechen. Uebrigens ist hierbei an des trefflichen *Th. v. Grothufs* interessante Abhandlung über das Leuchten des Chlorophans zu erinnern. (Journ. B. XIV. S. 133. vgl. auch B. XV. S. 172. u. B. XXIX. S. 125)

Schw.-Sdl.

Compression der Luft.

*Nachricht von einem merkwürdigen Unglücksfalle,
welcher sich beim Bergwesen durch Compression der
Luft ereignet hat,*

vom

Oberbergrath und Professor Dr. Nöggerath.

Mit einer Linien-Zeichnung.

Um das Eigenthümliche des nachfolgend beschriebenen Unglücksfalles, welcher auf einer Braunkohlen-Grube bei *Turnich* im Regierungs-Bezirk *Cöln* vorgekommen ist, deutlicher darlegen zu können, ist es erforderlich, einige Worte über die Art der unterirdischen Braunkohlengewinnung, welche hier und überhaupt im ganzen Berg-Amts-Bezirk *Düren* seit langer Zeit üblich ist, voranzuschicken. Die Braunkohlen-Gewinnung in diesem Berg-Amts-Bezirk ist von großer Wichtigkeit, und beschäftigt mehrere hundert Arbeiter. Diejenige Hügelreihe vorzüglich, welche sich vom basaltischen *Godesberg*, eine Stunde oberhalb *Bonn* am *Rhein*, bis in die Gegend von *Bergheim*, auf der Strafe von *Cöln* nach *Aachen*, erstreckt, wo sie in die Ebene ausläuft, bildet den Hauptzug der tertiären Formation der Braunkohle. Die örtlichen geognostischen Verhältnisse dieses Zuges zu beschreiben, liegt dem gegenwärtigen Zwecke zu fern; daher ich mich beschränke, auf diejenigen Nachrichten Bezug zu nehmen, welche ich darüber bereits früher mitgetheilt habe in *von Moll's* neuem Jahrb. der Berg- und Hüttenk. III. S. 1 ff. — in *von Leonhard's* Taschenb. der ges. Min. IX. 2 S. 509 ff. — im Jour-

nal des mines XXX. 1811. Nov. S. 335 ff. — im Gebirge in Rheinland-Westphalen IV. S. 364 ff. und in *Bischof's Mineralquellen zu Roisdorf* S. 24.

Das Braunkohlen-Lager ist gewöhnlich mit wenig mächtigen Thonlagern, und diese sind bis zu Tage mit aufgeschwemmtem Gebirge, Geschiebe und grobem Sand bedeckt. Wo diese Ueberdeckung zu mächtig ist, um die Braunkohle mit Vortheil durch Abraum- und Tage-Arbeit gewinnen zu können, wird der Abbau unterirdisch durch den der hiesigen Gegend eigenthümlichen, sogenannten *Tummelbau* *) bewirkt. Die beigefügte Linien-Zeichnung giebt ein ungefähres Bild dieses Bergbaues. (Taf. III. Fig. 1 u. 2.)

Die einzelnen Theile des Tummelbaues sind Schächte (*Pfeifen* genannt), Strecken und gewölbformige Ueberhäue. Der ganze Bau wird gewöhnlich in *einer* Sohle geführt, nämlich unmittelbar über dem Wasserstande, Wenn dieser aber in seinen natürlichen Verhältnissen oder durch künstliche Mittel sehr tief liegt und die Lagermächtigkeit der Braunkohlen sehr groß ist, so kann ein zweimaliger Tummelbau, nämlich der eine unter dem andern, d. h. einer in tieferer Sohle, nachdem die obere abgebaut ist, geführt werden. In der Regel werden zwei Schächte (*a* und *b*) zugleich abgeteuft, wovon alsdann der eine zur Förderung und der andere zum Wetterwechsel (*Windschacht* oder *Windpfeife* genannt) dient. Die

*) Dieser Name kömmt offenbar von dem lateinischen *Tumulus* her. In der Rhein- und Moselgegend nennen die Landleute auch die römischen Grabhügel, welche noch an verschiedenen Orten anzutreffen sind, Tümmelchen oder Tummelchen. Die römische Herkunft dieser Worte ist ganz unzweifelhaft.

Schächte werden hierauf in der Abbau - Sohle durch eine Strecke (*ab* Wetterstrecke *Windgang* genannt) verbunden, und nun unter einem rechten Winkel mit jener eine zweite Strecke (*cd*, *Tummelstrecke* oder *Splifs* genannt) getrieben. Am Ende dieser Strecke wird der Abbau zuerst durch einen *Tummel* (*d*) begonnen. Ein solcher Tummel ist eine oben gewölbte, Bienenkorb förmige, auf der Streckensohle stehende Weitung, welche ohne Zimmerung bleibt; der Tummel erhält gewöhnlich einen Durchmesser von 3 bis 6 Lachter bei einer Höhe von 2 bis 5 Lachter. Gewonnene Braunkohle dient dazu, um zu den höheren Punkten des Tummels gelangen zu können, und es bedarf nur selten einer Bearbeitung des mittlern Theils der Förste, weil dieser von dem Angriffe der Seitentheile, bis zu einer gewissen Höhe von selbst niederfällt und dadurch die Förste der Arbeit immer in gewölbtförmiger Gestalt erhält. Wenn der Tummel so hoch geführt ist, daß er das Dachgebirge des Braunkohlenlagers, oder bei dem Bau in einer zweiten tiefern Sohle die ausgetummelte höhere Sohle erreicht, so bricht er, und zwar gewöhnlich nach und nach, von oben zusammen, und füllt sich mit seiner Ueberdeckung, wodurch die Wände oder Stöße des Tummels wieder Festigkeit erlangen. Durch die Ausfüllungen der Tummel entstehen häufig trichterförmige Tagebrüche.

In einer Entfernung von $\frac{1}{3}$ bis ein Lachter rückwärts in der Strecke (in der Tummelstrecke oder im Splifs) wird nun ein zweiter Tummel (*g*) und alsdann ein dritter (*h*) u. s. w. bis nahe an *c* angelegt. Hierauf werden rechts und links der Strecke *ab*, zuerst

bei *c* und dann dem zur Förderung dienenden Schachte *b* immer näher, neue, mit jener erstern parallele Tummelstrecken oder Spliße vorgerichtet und auf diesen neue Tummel successiv abgebaut, so daß der Abbau stets rückwärts nach dem in Umtrieb stehenden Förderschachte vorgenommen wird.

Zuletzt baut man das über und neben dem Windgange *ab* Anstehende ebenfalls durch Tummel, und den um den zu verlassenden Schacht gebliebenen Pfeiler durch Strecken, so gut man kann, ab. Statt zweier Schächte teuft man auch wohl zugleich drei ab, und gebraucht dann die beiden äußersten gleichzeitig zur Förderung.

Dieser Tummelbau empfiehlt sich weder durch reinen Abbau (bei guter Aufsicht bleibt immer $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der Braunkohle zurück), noch durch eine hinlängliche Sicherheit der Arbeiter: aber es ist schwer, ihn ganz zu verdrängen, weil er sehr leicht von Statten geht, äußerst wenig Holz zur Zimmerung bedarf, und daher in dieser Beziehung sehr ökonomisch ist, was bei dem geringen Werthe des Products von großer Wichtigkeit erscheint.

Den Hergang des Unglücksfalles, welcher sich bei einem solchen Tummelbau am 7ten Februar 1826 auf der *Bottenbroicher Kirchengrube* bei *Turnich* ereignet hat, kann ich nicht besser, als durch, größtentheils wörtliche, Auszüge aus den Untersuchungs-Akten erzählen; alles darin vorkommende Unwesentliche übergehe ich bei der folgenden kurzen Zusammenstellung.

Bei dem Ereigniß befanden sich in der Grube:
1. der Pächter der *Bottenbroicher Kirchengrube Johann Weber*, welcher dabei zu Tode gekommen ist;

2. *Martin Pohl*, Braunkohlen-Hauer; er wurde nur leicht im Gesicht verwundet, und erhielt eine leichte Quetschung am linken Schenkel; und 3. *Jacob Breuer*, Braunkohlen-Träger, dessen eine Schulter verrenkt wurde, und welcher zugleich eine stärkere Quetschung des linken Schenkels erlitt.

Ueber Tage in der Nähe des Schachtes waren gegenwärtig die beiden Haspelzieher (Dreher) *Johann Bieck* und *Hilger Zimmermann*.

Die beiden erstgenannten, in der Grube zugegen gewesenen Arbeiter sagten aus: Als sie um 7 Uhr Morgens in die Grube gekommen, hätten sie in dem Tummel, woran sie Tags vorher gearbeitet, Drucke wahrgenommen, und in Erwartung des Zusammengehens des Tummels, hätten sie sich bloß mit Ausfördern der in der Nähe der Tummelthüre befindlichen Braunkohle beschäftigt. Um 9 Uhr habe sich der Druck im Tummel augenscheinlich vermehrt, und einige große Stücke des thonigen Dachgebirgs seyen hereingebrochen.

Der Pächter *Weber* habe dieses Hereinbrechen über Tage gehört, und sey darauf zu ihnen in die Grube gefahren. Er habe hier den Tummel selbst untersucht und geäußert: derselbe würde sobald noch nicht zu Bruche gehen, sie (Arbeiter) sollten erst ihr Frühstück essen und wenn es dann weiter bräche, so möchten sie ihm zu Tage nachkommen. Darauf sey der *Weber* ausgefahren, und sie hätten sich in der Nähe des Schachts in den Windgang (*a b*) niedergesetzt, um ihr Frühstück zu verzehren.

Der *Weber* wäre aber kaum zwei Vater Unser lang weg und vermuthlich nur in der halben Schacht-

höhe gewesen, da sey der Tummel plötzlich eingestürzt, und der dadurch entstandene Luftzug sey so furchtbar stark gewesen, daß sie beide, der Häuer *Pohl* etwa 5 Lachter durch den Windgang unter den Wetterschacht (*a*), der Träger *Breuer* aber unter den Förder- und Fahrschacht (*b*), geschleudert worden wären.

Der Häuer *Pohl* erzählte weiter: Als er unter dem Wetterschacht liegend zur Besinnung gekommen wäre, habe er sich aufgerichtet, um seinen Kameraden aufzusuchen, den er unter dem Förderschacht noch besinnungslos gefunden habe; als der *Breuer* nun auch zu sich gekommen, hätten sie in dessen Nähe ebenfalls den Pächter *Weber*, jedoch ohne alles Zeichen des Lebens, liegen gesehen. Auf ihr Rufen sey der Haspelknecht *Joh. Bieck* eingefahren; der *Breuer* wäre am Seile zuerst und dann der todte *Weber* aufgezogen worden, der *Pohl* aber ohne Hilfe ausgefahren.

Die Haspelknechte *Johann Bieck* und *Hilger Zimmermann* sagten aus: Nachdem der Pächter *Weber* eingefahren gewesen sey, habe der *Bieck* in den Schacht gerufen: ob er das Frühstück in den Schacht hinunter lassen soll? und nach erhaltener Antwort habe er dieses gethan, und er sey mit seinem Kameraden *Zimmermann* nach der 10 Schritt von der Schacht stehenden Kauè (Hütte) gegangen; um ebenfalls ihr Frühstück zu verzehren.

Nicht ganz $\frac{1}{4}$ Stunde nachher sey ein furchtbares Getöse entstanden; die Dachziegel von der über dem Förderschacht erbauten Hütte seyen zu Staub zermalmet in die Luft geflogen, und eine ganze Fahrt (Leiter) sey zum Schacht heraus durch das Hüttendach geschossen und im Zurückfallen auf einen Joch (Ge

spann) des Schachts stehen geblieben; die Mütze des Verunglückten, welche ihm zur Kopfbedeckung gedient hatte, sey nachher über Tage 20 Schritt weit vom Schachte entfernt gefunden worden; auch zwei Fahrthraspen (eiserne Haken, womit die Leiter befestigt war) hatten über Tage in der Nähe des Schachts gelegen, die eine im frischen Eisen durchgebrochen und die andere aus der Zimmerung ausgerissen und ganz verdreht.

Bei der Untersuchung des Schachts ergab sich, daß durch den gewaltsamen Ausbruch der Fahrt (Leiter) die Zimmerung des Schachts selbst starke Beschädigung erlitten hatte.

Sehr seltsam und wohl einzig in seiner Art ist dieser Unglücksfall, der nur durch die gewaltsame Auspressung der in dem Tummelraum vorhanden gewesenen Luft, im Momente wo derselbe sich durch den Zusammensturz mit dem Dachgebirge füllte, entstanden seyn kann. Die große Mächtigkeit des Lagers, verbunden mit dem Umstande, daß dasselbe gerade auf dieser Grube ein sehr festes thoniges Dachgebirge hat, war Ursache, daß man dem Tummel — freilich sehr unvorsichtig — ungewöhnlich große Dimensionen gegeben hatte. Nach der Aussage des Häuers hatte er 12 Lachter Durchmesser und $4\frac{1}{2}$ Lachter Höhe. Zur Verstärkung der Wirkung hat gewiß auch beigetragen, daß in diesem neu vorgerichtet gewesenen Bau nur erst zwei Strecken, nämlich der Windgang und ein Splifs (eine Tummelstrecke) ausgehauen waren, wodurch die ganze Luftmasse aus dem eingefallenen Tummel nur durch die schmalen und niedrigen Streckenräume nach den beiden Schäch-

ten sich ausdehnen konnte. Am stärksten aber mußte dieser Druck nach dem zunächst liegenden Förder- und Fahrschacht gerichtet seyn, weil der Wetterschacht während der damaligen Kälte über Tage zugelegt und mit Erde bedeckt war.

Wenn man das offenbar gewaltsame Losreißen der Fahrt (Leiter) aus dem Schachte mit den Aussagen der über Tage befindlich gewesenen Arbeiter zusammen hält: so wird es wahrscheinlich, daß der Grubenpächter *Weber*, welcher mit einem langen leinenen Kittel bekleidet war, sich auf der losgerissenen Leiter befunden und sich an diese fest gehalten habe, und vielleicht als diese wich, mit derselben im Schachte durch den Luftdruck in die Höhe gehoben worden sey, wo er dann beim Zurückfallen seinen Tod fand.

Der ärztliche Fundbericht über die Leiche des *Weber* ergab, außer mehrern Fracturen an den Extremitäten, daß die 4te, 5te und 6te Rippe linker Seits, gegen die Rippenknorpel zu, gebrochen und nach mehreren Richtungen, vor und rückwärts, in die Brusthöhle eingedrungen waren. Der Herzbeutel war linker Seits, von oben nach abwärts, durch die gebrochenen und eingedrungenen Rippen, so wie auch die rechte Vorkammer des Herzens und das Herz selbst, nach unten zu, tief zerrissen. Die linke Lunge zeigte ebenfalls mehrere Risse und war ganz zusammen gefallen.

Schwefel und Schwefelkies.

1. Entdeckung von gediegenem Schwefel im Quarzsande der Braunkohlen-Formation,

von

Franz Becks,

Mitglied des naturhistorischen Seminars der Rhein-Universität.

Das Dorf *Roisdorf* liegt am Fusse der Hügelreihe welche sich vom basaltischen *Godsberge*, eine starke Stunde oberhalb *Bonn*, bis in die Gegend von *Bergheim*, zwischen *Aachen* und *Cöln* hinzieht, und deren Gebirgsmassen durch die verschiedenen Glieder der Braunkohlen-Formation gebildet werden. *Roisdorf* hatte durch seine heilsamen Mineralquellen sich längst einen Namen in der niedern Rheingegend erworben, der aber durch die neuere darauf bezügliche Arbeit des Herrn Professor *Bischof* (die Mineralquellen zu *Roisdorf* bei *Alfter* ohnweit *Bonn*, physikalisch und chemisch untersucht. Bonn 1826) noch sehr gesteigert wurde, indem jetzt das dortige Mineralwasser mit dem so sehr berühmten von *Selters*, im Absatze und in der Anwendung, bedeutend rivalisirt. Näher bezeichnet ist *Roisdorf* $1\frac{1}{2}$ Stunde gegen Westen von *Bonn*, 4 Stunden gegen Süden von *Cöln* und eine halbe Stunde vom Rhein entfernt.

Auf dem Theile jenes Hügelzuges, welcher unmittelbar über den Mineralquellen von *Roisdorf* ansteigt und an seinem Gehänge dieses Dorf größtentheils selbst trägt, wird von den Einwohnern viel loser feiner Quarz-Sand gegraben und theils zur An-

wendung in Glas- und Fayence-Fabriken versandt, theils in Bonn als Stuben- und Scheuer-Sand verkauft.

In diesem Sande hatte ich das Vergnügen gediegenen Schwefel als Gemengtheil zu entdecken. Ich halte es für nicht uninteressant, den Hergang dieses zufälligen Fundes kurz zu erzählen. Im Herbste 1826 nämlich mißglückte mir ein mit Phosphor angestelltes Experiment. Im Begriff, aus im Wasser gelösten Aetzkali und Phosphor, Phosphor-Wasserstoff darzustellen, zersprang mir (wie es bei dieser Operation, bei zu starker Hitze über einer Spirituslampe, bisweilen geschieht) die Retorte; die ganze Masse verbreitete sich brennend über einen Theil meines Zimmers und erfüllte dasselbe mehrere Tage lang, trotz alles Reinigens und Räucherens, mit dem unangenehmen Geruche des sich oxydirenden Phosphors. Neugierig, ob sich wohl noch Theilchen davon unter flammendem Brennen zu erkennen geben würden — da ich solche mit dem Augen nicht mehr wahrnahm — warf ich etwas vom Boden an der Stelle, wo am meisten von der zerflossenen Masse hingekommen war, Zusammengegriffenes wider einen heißen Ofen. Aber zu meinem Erstaunen überzeugte mich bei diesem Versuche eine unzählige Menge sich entwickelnder kleiner blauer Flämmchen, nebst einem bekannten, vom Phosphor sehr verschiedenen Geruche, von der Gegenwart eines andern Körpers — von der Gegenwart des Schwefels. — Das Phänomen nahm sich, besonders im Dunkeln, zu schön aus, als daß ich es nicht mehrmals hätte wiederholen sollen, bis mich der unausstehliche Schwefelgeruch zum Einhalten nöthigte. In der Gewisheit, daß ich keinen Schwefel auf meinem

Zimmer verbraucht hatte, viel weniger denselben so reichlich ausgestreuet haben konnte, fiel meine Vermuthung über die Herkunft jenes Schwefels gleich auf den Sand; denn dieser bedeckte grade in ziemlicher Portion den Boden, und ihn hatte ich auch jedesmal unter dem Zusammengegriffenen mit gegen den Ofen geworfen. Hierin wurde ich bald auf doppelte Weise bestärkt: theils dadurch, daß ich bei Anwendung des muthmaßlich reinen Sandes dieselbe Feuererscheinung erblickte; theils dadurch, daß ich am Tage bei genauer Besichtigung desselben eine Menge kleiner gelber Körperchen den Sandkörnern beigemengt fand.

Nachdem ich gewiß war, daß jener Sand mit derselben Beimengung, wie ich ihn beobachtet hatte, von den damit handelnden Bayern zur Stadt gebracht sey, suchte ich den Fundort desselben auf, der, wie schon gesagt, an jenem Bergrücken bei *Roisdorf* zu treffen ist. Der fragliche Berg, welcher mit dem Namen „*im Thal*“ oder „*über den 10 Morgen*“ belegt ist, verbirgt in seinem Innern eine ungeheure Menge Sand, der bald lose in feinen, glänzend weißen, krystallinischen Körnern zu Tage tritt, bald sich als fester Sandstein verbunden in bedeutenden Blöcken als Ueberreste eines zerstörten Lagers zeigt, und nach seinen petrographischen und geognostischen Verhältnissen als Sand und Sandstein der Braunkohlen-Formation betrachtet werden muß. Jener lose Sand wird daselbst wenigstens an 30 verschiedenen Plätzen gegraben, und tritt an einigen Stellen mit bloßer Dammerde-Bedeckung zu Tage, an anderen ist er mit einem aufgeschwemmten Lager von Ge-

schieben und Grand bedeckt, und zwischen dieses Dachgebirge tritt auch noch wohl, besonders am obern Theile des Berges, ein Thonlager, welches eine dünne Braunkohlenschicht umschließt. Der Sand ist weiß, von bedeutender Mächtigkeit und die Gewinnungs-Arbeiten erreichen seine Sohle nicht. In diesem feinen Sande fand ich an Ort und Stelle den früher auf meiner Stube entdeckten Schwefel beigemischt, jedoch gewahrte ich diesen unter den vielen Gruben nur in einer einzigen. Sie befindet sich auf dem höchsten Punkte des Berges, während an dessen Abhänge in allen übrigen Gruben noch kein Schwefel entdeckt worden ist. Ueber dieser Grube steht eine steile durch die Gewinnungs-Arbeiten entstandene Bergwand an. Sie besteht aus aufgeschwemmten Geschieben und Grand, von solcher Art wie sie das Rheinbette zu führen pflegt, und ist beiläufig 20 Fufs hoch. Unter dieser Bank, deren Mächtigkeit mit der Abdachung des Berges abnimmt, liegt eine andere 6 Fufs mächtige aus Thon, und auf diese folgt (was ich bei keiner andern Grube wahrnahm) eine Lage von Braunkohle, ungefähr $\frac{1}{2}$ Fufs mächtig, unter welcher letztern noch ein Thonlager und endlich der Sand rein und weiß zum Vorschein kömmt. Diesen fand ich nun, wenn etwa 3 Fufs tief in ihm abgesunken war, auf eine Strecke stark mit Schwefel untermischt, und zwar hielt dieses Schwefelgemenge, als ich zum erstenmale dem Graben zusah, auf 1 Fufs Tiefe an, worauf dann wieder reiner Sand erschien. *)

*) Gewöhnlich hören die Arbeiter oder Sandgräber an den Stellen, wo sie auf Schwefel stoßen, auf weiter-zu drin-

Der reine lose Sand wird, ohne bedeutende Kraftanstrengung mittelst eines, die Stelle eines Bohrer's vertretenden, an einer langen Stange befestigten, gebogenen Grabspatens herausgehoben, *) während das Schwefel-Sandgemenge dem Arbeiter eine stärkere Cohäsion fühlen läßt, so daß beide Körper gewissermaßen zusammengebacken zu seyn scheinen. Wirklich wird auch das Gemenge nicht, wie der bloße Sand, in der Form feiner Körner zu Tage gefördert; sondern in rundlichen Stücken, deren Umfang bis zu dem einer geballten Hand und darüber wächst. Diese Stücke ähneln dem Schwefel in der Farbe sehr, und lassen deutlich zwischen, einzeln Quarzkörnern,

gen, weil er ihnen die Weise des Sandes verdirbt; ich mußte sie daher bitten, bis zum Aufhören des fremden Stoffes, mit dem Graben fortzufahren.

- *) Die Gewinnung des Sandes geschieht nämlich auf folgende Weise. Zuerst wird das Dachgebirge bis auf die brauchbare Sandlage zu Tage abgeräumt und dann zur Gewinnung des Sandes selbst die oben erwähnte sonderbare Art von Bohrer angewendet. Derselbe besteht nämlich aus einem Spaten von der Form eines gewöhnlichen Gartenspatens, nur ist er etwas länger und nicht so breit, und unterhalb des Oehrs unter einem Winkel von ungefähr $130-140^\circ$ nach vorn gebogen und je nach Bedürfnis mit einem Stiel von 15—30 Fuß Länge versehen. Mit diesem Werkzeug bohren die Arbeiter in den Sand und heben diesen damit zugleich hervor. Das auf solche Weise entstehende runde Loch behält seinen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Fuß stets bei, indess die Tiefe fortwährend wächst, bis endlich die Länge des Spatenstiels nicht mehr hinreicht, womit sodann die Bearbeitung eines solchen Lochs aufhört. Es wird dasselbe sogleich mit Schutt wieder ausgefüllt, damit die Wände neuer daneben anzulegender, ähnlicher Löcher Festigkeit behalten. Auf diese Weise wird die Arbeit stets fortgesetzt, bis die Arbeiter durch locale Hindernisse zur Aufsuchung eines bequemern Platzes genöthigt werden.

jenen, in krystallinischer Gestalt, mit seiner eigenthümlichen Farbe erkennen.

Von dieser Masse habe ich fünf Unzen sublimirt und daraus eine Unze Schwefel gewonnen, folglich kann ich den Betrag des Schwefels im Sandgemenge auf zwanzig Procent angeben. Ich senkte bei dieser Destillation den Hals der Retorte stark gegen den Horizont und erhielt auf diese Art eine lange Stange, die im Bruche eine ins Fleischroth sich ziehende Färbung zeigte. Dieser Umstand leitete mich auf die Vermuthung, daß irgend ein anderer Stoff mit dem Schwefel chemisch verbunden sey. Ich pülverte diesen deshalb und setzte ihn einer Digestion mit Königswasser, 3 mal 24 Stunden lang, aus. Nachdem ich in dieser Zeit mehrmal neues Auflösungs-Mittel hinzugegossen, dann dasselbe bis fast zur völligen Trockenheit abgedampft und mit reinem Wasser den Rest sorgfältig filtrirt hatte, konnte ich in dem Durchgeseihten, auch bei Anwendung der empfindlichsten Reagentien, nicht die geringste Spur eines Metalles oder sonstigen Körpers entdecken. Uebrigens war nach der Digestion die rothe Farbe verschwunden; ein Umstand den ich mir noch nicht zu erklären vermag, und daher diesen Versuch ehestens zu wiederholen gedenke.

Es blieb mir nun noch übrig, die Art dieses neuen Vorkommens des Schwefels genauer zu untersuchen, zumal da mir bei der ersten Untersuchung nicht möglich war, genau auszumitteln, ob er in verbreiteten Lagern oder nur in Nestern im Sande vorhanden sey. Ich hatte im März 1827 das Vergnügen, den Herrn Professor *Nöggerath*, der an meiner Entdeckung be-

sonderes Interesse nahm, an die Fundstelle zu begleiten, wo sich uns dann Gelegenheit darbot, mehrere Löcher, deren ungefähr 6 auf einer Oberfläche von 15 — 20 Quadratfuß gegraben werden, auf ihre Schwefelführung zu untersuchen. Es ergab sich hierbei, daß der Schwefel zwar in den meisten Löchern einer solchen Fläche, aber nicht in allen anzutreffen sey, und zwar in so verschiedenen Quantitäten, daß er nicht schichten- sondern nur nesterweise vorkommen könne. Daher kann auch an eine Gewinnung desselben im Großen wohl kaum gedacht werden; in wissenschaftlicher Hinsicht bleibt die Entdeckung des Schwefels in den angeführten geognostischen Verhältnissen aber gewiß sehr interessant, und dürfte vielleicht zur Auffindung desselben Körpers an anderen Orten des Vorkommens vom Sande oder Sandstein der Braunkohlen-Formation Anlaß geben.

Schließlich erwähne ich noch, daß ich Salzsäure bei einer Analyse der hiesigen Braunkohle, nebst den gewöhnlicheren Säuren und Oxyden, in derselben fand.

Beilage zu dem vorherigen Aufsätze,

vom

Oberbergrath und Prof. Dr. J. Nöggerath.

Natürlicher Schwefel ist zwar früher bereits in der Braunkohle selbst gefunden worden, z. B. in der *Niederrheinischen Braunkohlen-Ablagerung*, *) zu *Ossenheim bei Frankfurt* **) und zu *Artern in Thüringen*

*) Clère im *Bulletin de la société des sciences physiques d'Orléans*. T. VII. 1813. S. 26.

**) von Leonhard in den *Annalen der Wetteranischen Gesellschaft*. f. d. ges. Naturk. III. 1814. S. 11. — Derselbe im *Handbuche der topographischen Min.* II. S. 371.

wo er sowohl, in Krystallen, in der Braunkohle, als auch in einem $\frac{1}{4}$ bis 1 Zoll mächtigen besondern Lager in dem Zustande der Schwefelerde (Mehlschwefel) zwischen derselben vorkömmt; *) aber der Fund des Herrn *Becks* von Schwefel in dem losen Sande, welcher die Braunkohle in mächtigen Lagern begleitet, ist neu und hat meines Wissens noch keine bekannte Analogie aufzuweisen.

Ueber die Sand- und Sandstein-Begleitung der Braunkohlen in den tertiären Ablagerungen am *Nieder-rhein* überhaupt und bei der speciellen Localität zu *Roisdorf* insbesondere, habe ich jüngsthin einige Nachrichten mitgetheilt. **) Der Schwefelfund des Herrn *Becks* hat aber meine Aufmerksamkeit seitdem auf die Gegend von *Roisdorf*, noch besonders gerichtet, daher ich dieselbe in geognostischer Beziehung hier etwas näher beschreiben kann.

Wenn man unmittelbar hinter den *Roisdorfer* Mineral-Quellen den Berg ersteigt, um zu der Stelle zu gelangen, wo der Schwefel entdeckt worden ist, so trifft man gleich hinter den ersten Häusern am Gebänge an einer eng begrenzten Stelle die jüngere Grauwacke (*von Hövel's* rauhen und *von Dechen's* flötzleeren Sandstein) anstehend. Bald wird dieselbe aber von einer ziemlich mächtigen Lage einer lehmig-mergeligen Anschwemmung, nämlich derjenigen Gebirgsart, welche *von Leonhard Löfs* nennt, ***) verdeckt,

*) *Senff* in *v. Leonhard's* Taschenb. d. ges. Min. VII. 1. S. 193 u. 195. — *Voigt's* Geschichte der Steinkohlen II. S. 165.

**) Das Gebirge im Rheinland-Westphalen. IV. S. 364 f. und *G. Bischof* die Mineralquellen zu *Roisdorf* S. 24 f.

***) Dessen Charakteristik der Felsarten. III. S. 722.

Etwas höher tritt an dessen Stelle eine bald mehr, bald minder mächtige Lage von Geschieben und Grand, ähnlich, den Gesteinen nach, denjenigen, welche das Rheinbett noch gegenwärtig führt, aber von Eisenoxydhydrat stark gelb gefärbt; und unter dieser liegt die tertiäre Sandbildung der Braunkohlen-Formation. Etwas mehr südlich vom Mineralbrunnen ab liegen am Gehänge, mehr oder weniger zu Tage, viele große Blöcke von Sandstein, welche von einem, ehemals den Sand überdeckenden und nunmehr zerstörten, Sandstein-Lager herrühren möchten. Höher am Berge, dort, wo der Schwefel vorkommt, tritt zwischen die aufgeschwemmte Geschiebe-Auflagerung und den tertiären Sand noch ein bituminöses Thonlager, welches eine dünne Braunkohlenschicht umschließt; auch an einigen tieferen Stellen, am Gehänge des Berges, zeigen sich Spuren dieses Thonlagers. Ich werde das Profil von der Stelle, wo der Schwefel im Sande gefunden wird, unten näher angeben.

Der tertiäre Sand bei Roisdorf besteht in der Regel, der größeren Quantität nach, aus feinen, rundlichen, wasserhellen, durchscheinenden Quarzkörnern. Sehr sparsam sind einige dieser Körner weingelb, andere, jedoch noch in geringerer Zahl, indigblau und blaulichgrau, oder hyazinth- und fleischroth. Die feinen blauen Körner können, unter dem zusammengesetzten Mikroskop betrachtet, leicht für Saphir oder Peliom und die rothen für Granat gehalten werden. Durch Prüfung der Härte kann man sich aber leicht überzeugen, daß sie nichts Anderes als Quarz sind. Die gelben Körner nehmen

bisweilen in Menge sehr zu, und geben in einzelnen Schichten dem ganzen Haufwerk eine gelbe Farbe. Stets ist der Sand mit feinen, silberweißen Glimmerblättchen, welche jedoch darin nicht sehr frequent vorkommen, gemengt. Außerdem zeigen sich darin einzelne schwärzliche oder bräunliche, leicht zerdrückbare Körperchen, welche wahrscheinlich braunkohlenartig sind.

Der Sandstein ist meist feinkörnig, wie der Sand, und besteht aus ähnlichen Körnern, wie dieser, welche mit einem quarzigen Cemente verbunden sind. Diese Verbindung ist oft so innig, daß man die Körner entweder kaum oder gar nicht von dem Cemente unterscheiden kann, und das Ganze im Großen unvollkommen muschelrig und im Kleinen splitterig bricht, ein hornsteinartiges Ansehen erhält, und wirklich einen Uebergang bis zum splitterigen Quarz und Hornstein darstellt.

An der von Herrn *Becks* bezeichneten Stelle, wo der Schwefel vorkommt, zeigt sich vom hangenden zum liegenden, und fast horizontalen, Schichtenwechsel folgendes Profil:

a. Aufgeschwemmtes Gebirge: Geschiebe im groben, gelb gefärbten Grand; 20 Fufs mächtig.

b. Anfang der Braunkohlen-Formation: plastischer Thon nach oben hin weiß, nach unten hin grau und stark bituminös; 4 Fufs mächtig.

c. Erdige Braunkohle, mit kleinen Spähnen von bituminösem Holze; $\frac{1}{2}$ Fufs mächtig.

d. Bituminöser Thon, wie b.; 6 Fufs mächtig.

e. Weißer Sand, welcher bis auf eine Teufe

von 80 Fufs-gewonnen wird, ohne dafs man dadurch seine Sohle erreicht.

In diesem Sande liegt das Schwefelgemenge; es wird gewöhnlich nach einem Abbohren von 2 bis 3 Fufs in demselben erreicht, Bald sind es kleinere, bald gröfsere Nieren von Sand und Schwefel, welche mit dem Schwefelbohrer hervorgehoben werden; zuweilen stehen die Bohrlöcher um und um in einer solchen Niere, und zuweilen werden deren nur von der Gröfse einer Wallnufs gefördert.

Man könnte die Masse dieser Nieren *Schwefelsandstein* nennen, denn eine etwas blafs-schwefelgelbe Schwefelerde (Mehlschwefel) bindet als eine Art von Cement die feinen Sandkörner, und ausserdem kommen darin höher schwefelgelbe, mehr ins Grünliche abschiefsende, feine, durchscheinende, krystallinische Schwefelkörner ziemlich häufig und besonders dort eingemengt vor, wo die Sandkörnchen nicht ganz fest an einander schliessen und kleine Drusenräumchen zur leichtern krystallinischen Ausbildung gelassen haben. Mit dem unbewaffneten Auge glaubt man ein Aggregat von blofser Schwefelerde vor sich zu haben, weil die feinen Quarzkörnchen fast ganz vom Schwefel umküllt sind, obgleich jene, der Gewichts-Quantität nach, 80 Procent betragen, und dieser nur 20. Das Gemenge von Schwefel und Sand hat zwar Zusammenhalt, aber doch nur einen leichten, da es sich ohne alle Anstrengung zwischen den Fingern zerreiben läfst.

3. Schwefel als Versteinierungsmasse,

von

Dr. J. Nöggerath.

Niemals erinnere ich mich, irgend eine Notiz gelesen zu haben, daß der Schwefel auch als Versteinierungsmasse gefunden worden sey. Um so interessanter war mir daher ein Stück solcher Art, welches sich in der Sammlung des Herrn Sack dahier befindet.

Herr Sack hat kürzlich von einem vormaligen spanischen Bergbeamten eine Parthie spanischer Mineralien gekauft, und unter diesen befindet sich ein Stück bläulich-grauen Thonmergels, welches ganz mit Kernen von zwei Linien großen, auch wohl etwas kleineren, Planorben erfüllt ist; die Planorben-Kerne liegen alle nach einer Richtung in dem Stücke, nach welcher sich dasselbe auch spalten läßt. Diese Planorben-Kerne bestehen bloß aus Schwefel, dessen Farbe sich ins Honiggelbe zieht. Das angegebene Vaterland des Stücks ist Arragonien; ob aber diese letztere Angabe richtig sey, möchte ich nicht verbürgen.

A. Ueber Schwefelkies - Bildung in Mineralwassern,

von

Dr. J. Nöggerath.

Longchamp erzählt in den *Annales de chimie et de physique*, Juillet 1826. S. 294. ein Beispiel von ganz neuer Schwefelkies-Bildung aus einem Thermalwasser, wozu ich, aus früherer Beobachtung, ein recht interessantes Gegenstück zu geben vermag.

Zuerst das Factum nach Longchamp. In einem

engen Kanal der Hauptquellen von *Chaudesaigues* am *Cantal* bildet sich ein Sediment, welches alle 3 bis 4 Jahre ausgeschlagen werden muß, weil es den Kanal verstopft. Die Oberfläche dieses Sediments ist rothbraun, und scheint nur aus Eisenoxyd zu bestehen. Wenn man dasselbe aber zerschlägt, so erscheinen graue glänzende Platten, welche sich mit dem Messer nicht ritzen lassen, und die man gleich nach dem äußern Ansehen für Schwefelkies erkennt. Auf angezündete Kohlen gelegt, brennt der Schwefel darin mit blauer Flamme, und verbreitet einen ersticken- den Geruch von schwefeliger Säure.

Longchamp wirft die Frage auf: ob dieser Schwefelkies sich wirklich im Mineralwasser bilden möge, oder ob derselbe etwa nur mechanisch aus den Gebirgsarten der Quelle, welche nachweisbar Schwefelkies enthalten, fortgeführt und in dem Kanal abgesetzt werde? Nach den von ihm untersuchten Quarzstücken der Umgebung, welche Schwefelkies in ihren Klüften oder Spalten enthalten, scheint ihm die letzte Annahme gar nicht wahrscheinlich zu seyn, sondern vielmehr, daß auch dieser Schwefelkies auf dieselbe Art aus der Quelle sich gebildet und abgesetzt habe, wie derjenige welcher sich in dem Kanal ablagert. Wie der Schwefelkies aber in dem Wasser sich bilde, hält er zu erklären mit Recht für schwierig, da *Berthier* in diesem Wasser, mit andern für den gegenwärtigen Zweck indifferenten Bestandtheilen, den Schwefel nur als schwefelsaures Natron und außerdem bloß eine Spur von Eisenoxyd gefunden habe; *Longchamp* wünscht daher auch eine nochmalige Analyse dieses Wassers.

Mein Factum haben die Thermal-Quellen von *Aachen* geliefert. Nach dem bekannten chemischen Bestande dieser Quellen, welche auch häufig Schwefel in erdigen, zerreiblichen Ueberzügen (Mehlschwefel) absetzen, ist es freilich leichter zu erklären, daß sich darin Schwefelkies bilden könne, als bei den Wassern von *Chaudesaigues*; aber dennoch hat auch zu *Aachen* die vollständige Deutung dieses Processes noch ihre Schwierigkeit. Woher der Reductionsprocess, die Metallisation des Eisens, und wie entsteht die innige Verbindung des Eisens mit dem Schwefel auf dem nassen Wege? Indessen steht die Thatsache an beiden Orten fest; sie hat auch bereits ihre anderweiten, unten näher anzuführenden, Analogien, und da das Schwefelkies-Vorkommen zu *Aachen* solcher Art ist, daß man an seiner Bildung aus dem Mineralwasser nicht im mindesten zweifeln kann, so bin ich um so mehr geneigt in dieser Beziehung auch für den Schwefelkies-Abatz von *Chaudesaigues*, mit *Longchamp* einen gleichen Ursprung anzunehmen.

Als man nämlich unter der französischen Regierung, wenn ich nicht irre, gegen das Jahr 1810, das Quellen-Becken von *Aachen* öffnete und reinigte, fand man auf dem Boden, dort wo die Quelle aus der Gebirgsscheide zwischen jüngerer Grauwacke und Uebergangskalkstein hervorsprudelt, viele stumpfartige Stücke des letztern Gesteins, offenbar vom Wasser losgerissene oder sonst hineingefallene Bruchstücke, welche von Aufsens, wie mit einer Vergoldung, um und um von einem dünnen, aber fest ansitzenden Schwefelkies-Ueberzug bedeckt waren. Ich habe mehrere dieser Stücke in Händen gehabt, und man

würde äußerlich an keinem die innere Natur derselben geahndet haben; wenn man sie durchschlug, so zeigte sich erst der Kalkstein. — Es ist gar nicht denkbar, daß ein solcher, einer Vergoldung ähnlicher, ganz zarter, aber durchaus gleichförmiger und dichter Ueberzug, sich aus mechanisch vom Wasser aus dem Innern der Erde losgerissenen zarten Schwefelkiestheilchen habe bilden können; er kann nur Product eines chemischen Niederschlags seyn.

Die schönste und sprechendste Analogie solcher jüngeren Schwefelkies - Bildung ist diejenige von *Dölau* bei *Halle*, worüber *Meinecke* in diesem Journal Bd. XXVIII. S. 56. eine interessante Abhandlung geliefert hat; auch erlaube ich mir noch auf dasjenige hinzuweisen, welches ich über diesen Gegenstand in meinen „fortgesetzten Bemerkungen über fossile Baumstämme,“ (Bonn 1821. S. 19. ff.) mitgetheilt habe.

Longchamp zieht noch aus seiner Beobachtung den Schluß, daß die Bildung des Schwefelkieses aus Mineralwassern die Möglichkeit darthue, wie auch Gänge, gegen die *Werner'sche* Ansicht von unten ihre Ausfüllung erhalten haben könnten. Ich stimme diesem sehr bei, glaube aber, daß sich für eine solche Annahme aus der Natur der Gänge selbst noch viel kräftigere Beweise aufstellen lassen, als der von jener Schwefelkies - Bildung hergenommene seyn möchte, deren nähere Entwicklung jedoch dem Gegenstand dieser kleinen Abhandlung zu fremd seyn würde.

Elektricität und Elektromagnetismus.

1. *Elektrometrische Versuche,*

von

Dr. *Stefano Marianini.*

(Fortsetzung der S. 22. begonnenen Abhandlung.)

Dritter Theil.

Ueber das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten.

Erster Abschnitt.

Einfluss der Temperatur.

Das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten nimmt mit der Temperatur rasch zu. *) Da aber die Intensi-

- *) Längst hat man es vortheilhaft gefunden, warmes Wasser bei dem Volta'schen Draht- oder Becher-Apparat anzuwenden, und *Dessaignes* (s. d. J. ält. R. IX. 130 — 134.) zeigt, daß mit der Temperatur, bis zu einer gewissen, Grenze die Wirkung der *Volta'schen* Säule steige, besonders aber rascher Temperaturwechsel günstig sey. Interessant ist es, daß, nach *Marianini's* hier mitgetheilten Versuchen, die durch Temperaturerhöhung hervorgebrachte Wirkung auch noch ausdauert in gesunkener Temperatur eine Zeit lang. Es ist dies eine neue Bestätigung des, noch durch andere Gründe sich rechtfertigenden, Satzes, daß die Erscheinungen an der *Volta'schen* Säule mit denen an elektrischen Krystallen zu vergleichen sind, auf welchem Standpunkte allein eine naturgemäße Auffassung der thermomagnetischen Erscheinungen möglich ist. — Denn wenn *Marianini* schon S. 46. und auch hier wieder aus seinen Versuchen schließt, daß die elektrische *Leitungsfähigkeit* mit der Temperatur erhöht werde: so stehen geradezu *Davy's* Versuche entgegen. *Davy* nämlich zeigt durch mehrere Versuche in einer, am 5. Jul. 1821 in der Londoner Societät gelese- nen und in den Zeitschriften dieser Societät von demselben Jahr mitgetheilten, Abhandlung, daß die Leitungsfähigkeit der Metalle abnimmt, wenn die Tempera-

tät des elektrischen Stromes abnimmt, wie die Länge des flüssigen Leiters zunimmt, welchen er durchlaufen muß: so müssen die Platten, wenn man mit einander vergleichbare Resultate erhalten will, in immer gleichen Abständen eingetaucht werden. *Marianini* bringt die Flüssigkeit in ein nicht tiefes Gefäß, welches in ein Wasser- oder Sandbad gesetzt wird. Ein kleines Quecksilberthermometer, dessen Kugel bis zu gleicher Entfernung von der Oberfläche der Flüssigkeit und dem Boden des Gefäßes hinabreicht, giebt die Temperatur an.

Destillirtes Wasser. — Ein *Kupfer-Zinkpaar* (welches der Flüssigkeit eine Berührungsfläche von 7 Quadratzoll darbot).

Temperatur 17°	Abweichungen 0° 20'
35	1 30
48	2 0
75	4 0

Destillirtes Wasser. — *Zink und Graphit* (Berührungsfläche 6 Q. Zoll).

turzunimmt; wenn z. B. ein Platinadraht von 4 bis 5 Zoll Länge bei Schließung eines *Volta'schen* Apparats rothglüht: so sinkt, wenn man die Stelle des Drahtes mit einer Weingeistlampe weißglühend macht, der ganze übrige Theil unter der Temperatur des sichtbaren Glühens. Umgekehrt geht der, durch Elektrizität erhitze, Draht vom Rothglühen ins Weißglühen über, wenn man eine Stelle desselben, vermittelt eines daran gehaltenen Stückes Eis, erkaltet. Wenn man an Polardrähten Gasentbindung einleitet und dann die Säule total mittelst eines Platindrahtes schließt: so wird die Gasentbindung, sofern sie aufgehört hat, oder doch ganz schwach geworden ist, wieder beginnen, oder sich verstärken, wenn man den, die totale Schließung bewirkenden, Platindraht erhitzt. — Die *elektromotorische Kraft der Säule* wird also bei *Marianini's* Versuchen, wovon hier die Rede ist, erhöht, nicht das Leitungsvermögen.

d. Red.

Temperatur 17°	Abweichungen 1° 0 (kaum)
33	3 40
54	4 40
70	6, 30

Destillirtes Wasser mit $\frac{1}{100}$ salzs. Natron. — Kupfer und Zink (3 Q. Zoll Berührungsfläche).

Temperatur 6°	Abweichungen 2° 0
60	5 30
76	7 0
80	10 0

Durch Abkühlung wird das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten wieder verringert, aber viel weniger rasch als es zuvor gesteigert worden. So gab das letzte Paar bei allmäliger Erkühlung des Bades:

Temperatur 30	Abweichungen 10° 0'
60	7 30
45	6 0
32	5 30
24	5 0
10	3 0

Es leitet also die bis auf 32° erkühlte Flüssigkeit den elektrischen Strom noch eben so gut, als sie dies zuvor bei 60° gethan. Erst nach ziemlich langer Zeit erhält die Flüssigkeit ihr ursprüngliches Leitungsvermögen wieder! Findet eine Analogie Statt zwischen dieser Wirkung und der Eigenschaft der Flüssigkeiten, nach ihrem Erkalten eine Quantität salinischer Substanzen in Auflösung zurück halten zu können, welche sie bei der nämlichen Temperatur nicht aufzulösen in Stande sind? Diese Wirkung ist noch bei sehr verdünnten Auflösungen und selbst bei destillirtem Wasser merkbar.

Die Zunahme der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten mit der Temperatur ist um so geringer, je bessere Leiter sie an und für sich sind. So gab ein Blei-

Zink-Paar, von 6 Linien Breite, einen Zoll tief in den flüssigen Leiter eingetaucht, folgende Resultate:

Temperatur	Destillirtes Wasser		Meerwasser
	mit $\frac{1}{10}$ Meerwasser	mit $\frac{1}{10}$ Kochsalz	mit $\frac{1}{10}$ Kochsalz
8°	Abweichung 0° 20'	2° 30'	6° 0'
40	1 0	4 0	8 0
28	1 0	3 45	6 30
20	0 45	3 15	6 15
15	0 30	3 0	6 15

Die Abweichungen bei 8° Temperatur sind $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{3}{4}$ -der entsprechenden Abweichungen bei 40°. Bestand der flüssige Leiter aus verdünnter Schwefelsäure, so stiegen zwischen 8° — 50° Temperatur die Abweichungen der Magnetnadel von 9° bis kaum auf 11° 30'.

Damit man nicht etwa die Meinung hege, als ob bei einem sehr energischen Strome ein Theil der Elektrizität nicht fortgeleitet werde, so wurden drei verschiedene Plattenpaare, Blei-Zink für die erste, Silber-Zink für die zweite und Messing-Zinn für die dritte Auflösung ausgesucht, dergestalt das die Abweichungen, welche diese drei Paare hervorbrachten, bei 8° Temperatur gleich groß waren. Bei 40° war sie im ersten Falle 1°, im zweiten etwas mehr als 0° 30' und im dritten höchstens 0° 30'. Dieser Versuch bestätigt mithin das zuvor erhaltene Resultat.

Zweiter Abschnitt.

Es ist bekannt das eine Säule, aus einer großen Anzahl durch eine mittelmäßig leitende Flüssigkeit getrennter Metallscheiben zusammengesetzt, geringere Abweichungen hervorbringt, als ein einziges dieser Plattenpaare, wenn man es einzeln wirken läßt. Dies scheint in einigem Widerspruch zu stehen mit den ersten in dieser Abhandlung erzählten Versuchen.

Es darf aber hiebei die groſſe Ausdehnung des flüssigen Leiters nicht außer Acht gelassen werden.

Um deren Einfluss zu prüfen wurde zwischen zwei Platten, Zink und Graphit, von 8 Zoll Oberfläche, mittelst destillirten Wassers, welches mit $\frac{1}{20}$ Meerwasser gemischt worden, eine leitende Verbindung bewerkstelligt, und beide Platten allmählig von einander entfernt. Diefs gab folgende Resultate:

Abstand	OZ.	3L.	Abweichung	3° 30'
	0	6	2	45
	1	0	2	20
	1	6	2	0
	3	0	0	40
	6	0	0	20
	12	0	0	15
	18	0	kaum merklich	
	24	0	unmerklich.	

Die von der Vergrößerung des Abstandes abhängige Wirkungsabnahme schreitet um so raseher vorwärts, je unvollkommener die Flüssigkeit leitet. So gab ein Zink-Graphit-Paar von 8 Q. Z. Oberfläche, in drei verschiedene Mischungen eingetaucht, folgende Resultate:

Destillirtes Wasser mit					
Abstand		$\frac{1}{200}$ Kochsalz	$\frac{1}{30}$ Kochsalz	$\frac{1}{30}$ Kochsalz u. $\frac{1}{200}$ Schwefelsäure	
OZ.	3L.	Abweich.	4° 0'	8° 0'	13° 30'
1	6	»	1 45	5 30	12 0
5	0	»	1 0	8 0	8 30

In reinem destillirten Wasser wurde eine kleine Abweichung der Magnetnadel, welche von einem großem Zink-Graphitpaare hervorgebracht worden, bei einem Abstände von nur einer Linie, auf 0° herabgebracht, durch die geringste Vergrößerung des Abstandes. In verdünnter Schwefelsäure fiel die nämliche von zwei kleinen Zinn- und Zinkplatten be-

wirkte Abweichung nicht merkbar verschieden aus, als der Abstand dieser Platten von 1 Lin. bis auf mehr als 1 Zoll vergrößert ward.

Der Gedanke ist natürlich, daß die Summe der feuchten Lagen in einer aus einer großen Anzahl von Plattenpaaren zusammengesetzten Säule, den elektrischen Strom, unabhängig von dem Einfluß der Wechsellagen, ebenso schwächen werde, als ob alle jene Lagen zu einer einzigen vereint und zwischen beide Platten eines einzigen Paares gelegt worden wären. In der That bewirkte auch ein Apparat von 6 Kupfer-Zinkpaaren, welche durch große, mit Meerwasser angefüllte, Becher dergestalt von einander getrennt worden, daß jeder dieser feuchten Zwischenräume, welche der elektrische Strom durchlaufen mußte, 5 Zoll betrug, keine bemerkbare Abweichung. Als diese Zwischenräume auf $\frac{1}{2}$ Zoll reducirt wurden, stieg die Abweichung auf 1° . Hierauf wurden zwei Platten eines einzigen dieser Paare, mit einander verbunden, in das Meerwasser eingebracht, so daß sie in einem Abstände von 30 Zollen (Summe jener 6 Zwischenräume in dem ersten der vorhergehenden Versuche) von einander sich befanden; die Magnetnadel gerieth nicht in Bewegung. Als die Platten aber auf 3 Zoll (Summe der Zwischenräume im zweiten Versuche) einander genähert wurden, so bemerkte man, wie zuvor, eine Abweichung von 1° .

Abschweifung über die Ursachen, welche den nach Novellucci's und Wollaston's Methode construirten Apparaten eine größere Wirksamkeit verschaffen.

Der wesentliche Unterschied dieser Apparate von den älteren besteht darin, daß das Zink von

allen Seiten von dem Kupfer umgeben ist. Nicht dem mehr oder minder kleinen Wege, welchen die Elektrizität hier (bei einem so guten Leiter, wie das gesäuerte Wasser) zurückzulegen hat, noch dem mehr oder minder directen Umlaufe derselben, kann die ganze Kraftvermehrung bei dieser neuen Anordnung des Apparates zugeschrieben werden. Um hierüber zu entscheiden, überzog *Marianini* eine Kupfer- und eine Zinkplatte auf einer ihrer Flächen mit Wachs. Die Abweichung von 5° , welche Statt fand, wenn die rein metallischen Flächen einander zugekehrt waren, sank nicht unter $4^{\circ} 30'$ als eine der mit Wachs überzogenen Flächen und eine rein metallische, und selbst als beide überzogene Flächen einander gegenüber standen.

Es blieb nun zu prüfen übrig, welchen Einfluss die grössere Ausbreitung der Kupfer- im Verhältniß zur Zinkfläche hier ausüben könne. Zu dem Ende nahm *Marianini* zwei Paare: das eine bestehend aus einer Zinkplatte, umgeben mit einem Kupferbleche, welches dieselbe von beiden Seiten umschloß; das andere aus einer Kupferplatte, die auf gleiche Weise in Zink eingeschlagen worden. Als das erste Paar, in Wasser mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure getaucht, eine Abweichung von 27° zeigte, brachte das andere nur eine solche von 17° hervor. Bei Anwendung anderer flüssiger Leiter gelangte man zu ähnlichen Ergebnissen. Die neuen Säulen bieten mithin noch einen andern Vortheil, als die bloße Verdoppelung der mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Flächen.

Als man zu bestimmen versuchte, bis auf wel-

chen Punct es wohl vortheilhaft sey, die Oberfläche des Kupfers im Verhältniß zum Zink zu vergrößern, fielen die Resultate sehr veränderlich aus. Bisweilen schien die Wirkung noch zuzunehmen, wenn die Kupferfläche das Hundertfache der Zinkfläche betrug; oft aber bemerkte man schon beim Vierzigfachen keinen sichtbaren Zuwachs mehr. Als sicher scheint behauptet werden zu können:

1. Dafs, so lange die Zinkfläche mehr als den zehnten Theil der Kupferfläche ausmacht, mit Vergrößerung letzterer die Wirkung sehr rasch wächst, langsamer aber in eben dem Mafse, als man sich von dieser Grenze entfernt. Wird z. B. die Wirkung eines Paares aus Platten von gleicher Oberfläche verdreifacht durch zehnfache Vergrößerung der Kupferfläche, so wird sie doch kaum vervierfacht durch deren dreifsigfache Vergrößerung.

2. Wenn man die Zinkfläche gröfser macht als die Kupferfläche, so wird hierdurch die Wirkung anfänglich nur äußerst wenig erhöht, bald sogar erhält sie auch nicht den geringsten bestimmbaren Zuwachs.

Es ist völlig ohne Einflufs auf das Ergebnifs des Versuches, ob man die Platten vor oder nach dem Eintauchen durch den Leitungsdraht mit einander verbindet.

Bei einem Kupfer-Graphitpaare, in welchem das Kupfer das positive Metall, muß die Graphitfläche vergrößert werden, wenn man die Wirkung verstärken will. Alle Paare welche sich durch verschiedene Combinationen von Zink, Eisen, Blei, Zinn, Kupfer, Messing, Silber, Gold, Platin bilden lassen, liefern das allgemeine Resultat, dafs man durch Ver-

größerung der genästen Oberfläche desjenigen Metalles, welcher negative Elektricität annimmt, während man die Oberfläche des positiven Metalles unverändert läßt, die Wirkung des Apparates ungleich mehr verstärkt, als durch eine Veränderung entgegengesetzter Art.

Ist, sagt *Marianini*, dieses Phänomen wohl leichter erklärbar im Sinne der Theorie, welche zwei *elektrische Fluida* annimmt, als es die so verschiedenen Lichterscheinungen an dem äußersten Ende verschiedenartig elektrisirter Spitzen sind? Wie, wird nicht durch Vermehrung der Spitzenzahl, zu welcher die Harz-Elektricität hinstrebt, eben so wohl die Schnelligkeit des elektrischen Stromes gesteigert werden, als durch Vermehrung der Spitzen, gegen welche die Glas-Elektricität ihren Lauf richtet? Dagegen, wenn im Sinne der *Franklin'schen* Theorie, die positive elektrisirte Platte einen Ueberfluß des elektrischen Fluidums enthält, so wird bei Vergrößerung der Fläche, gegen welche hin sie nach allen Richtungen ausströmt, die Raschheit des elektrischen Stromes und mit derselben die Abweichung der Magnetnadel zunehmen müssen. Vervielfältigt man aber die Punkte, von welchen das Fluidum ausströmt, ohne die Fläche zu vergrößern, welche dasselbe aufnehmen soll: so wird es mit geringerer Geschwindigkeit abfließen.*) [Die Redactoren des *Giornale di fisica etc. di Pavia* haben die nämliche Ansicht aufgestellt.]

*) Es wird hier gut seyn, an *van Marum's* Abhandlung zu erinnern „*sur la théorie de Franklin, suivant la quel les phenomenes électriques sont expliqués par un seul fluide*“, welche B. XXIX. S. 475. d. Ält. R. im Auszuge mitgetheilt wurde. Aus der Gestalt des Funkens (na

Bei der praktischen Anwendung ist es daher klar, daß die Wirkung eines Kupfer-Zinkpaares von

mentlich des großen der Elektrisirmaschine im Teyler'schen Museum) welcher sich stets gegen den negativen Conductor hin verzweigt, sucht *van Marum* einen Beweis für die Richtigkeit der Theorie, welche bloß ein elektrisches Fluidum annimmt, abzuleiten. „Diese Erscheinung,“ sagt *Bischof*, (in *Kastner's Archiv* II. 207.) „welche *van Marum* als entscheidend für die *Franklin'sche* Theorie anführt, habe ich vor Kurzem an der Maschine des hiesigen chemischen Laboratoriums ebenfalls wahrgenommen.“ Bloß von Entstehung durch den Druck scheint es daher abzuleiten, daß ein von *Bischof* angeführter Versuch gerade das Gegentheil aussagt, welswegen es in der neuen Ausgabe von *Gehler's* physikalischem Wörterbuch B. III. S. 345. heißt, es stehe dieser Versuch *Bischof's* der Beobachtung *van Marum's* entgegen. Letztere aber ist unbestreitbar richtig, wie man sich bei jeder kräftigen, mit langen Conductoren (z. B. einem überlackirten, spiralförmig gewundenen, starken Drahte) versehenen Elektrisirmaschine überzeugen kann. Es wird sich fragen, ob sich dasselbe Phänomen in allen Gasarten offenbart. Denn analoge Erscheinungen erklären sich gut, wie *Tremery* in seiner Prüfung der elektrischen Phänomene, welche mit der Theorie zweier elektrischer Fluida nicht übereinzustimmen scheinen (s. *Gehlen's Journal der Chem., Phys. u. Mineral.* 1806. B. I. S. 295.) gezeigt hat, wenn man annimmt, daß atmosphärische Luft ein besserer Leiter für positive, als für negative Electricität sey. So viel ist aber gewiß, daß, um in atmosphärischer Luft einen großen, blitzartig überschlagenden Funken zu erhalten, man dem positiven Conductor eine große Kugel, und dem negativen Conductor eine kleine Kugel entgegenhalten müsse, so daß es also auch hier auf Vergrößerung der negativen Fläche ankommt. — Jedoch über diesen Gegenstand läßt sich nicht aus so wenigen Versuchen urtheilen; es ist nöthig, eine Reihe galvanischer Combinationen in Betrachtung zu ziehen, woraus schon im Jahre 1806 in den, von *Schweigger* an *Ritter* geschriebenen (und in *Gehlen's Journ.* für *Chem., Phys. u. Mineral.* B. VII. publicirten) Briefen die vortheilhafteste Construction der *Volta'schen Säule* her.

Platten gleicher Größe keine Aenderung erleiden werde, wenn man die Zinkfläche auf $\frac{1}{7}$ ihrer Ausdehnung reducirt, und die Kupferfläche gleichzeitig um $\frac{1}{8}$ oder wenigstens $\frac{1}{7}$ vergrößert. Man spart mithin sehr viel Zink bei Construction einer Säule. *Marianini* hat eine solche aus vier Paaren construirt; jedes Kupferblech ist 52 Z. lang und 6 Z. hoch, jeder Zinkstreif von der nämlichen Länge, aber nur 1 Zoll hoch. Man rollt beide in Form einer Spirale zusammen, wie dieß von *Offerhaus*, *Michelotti* u. s. w. angegeben worden. Diese Paare, in gläsernen Pokalen aufgestellt, bilden einen einfachen oder einen zusammengesetzten Apparat, je nach der Art und Weise, auf welche man sie mit einander in Verbindung setzt.

Dritter Abschnitt.

Ueber das Leitungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten.

Der Verfasser nahm sich vor, die Leitungsfähigkeit des Wassers, in welchem Säuren, Alkalien und Salze aufgelöst worden, zu prüfen. Als Einheit wählte er das Leitungsvermögen des destillirten Wassers von 3—5° Reaumür. Die Nothwendigkeit aber, in welcher man bei einer so schlecht leitenden Flüssigkeit, um bestimmbare Abweichungen zu erhalten, sich versetzt sieht, große Platten anzuwenden, welche nicht wohl als vollkommen homogen betrachtet werden können, und noch mehr die Schwierigkeit das destillirte Wasser, welches in Venedig sich schnell mit salzsauren Salzen anschwängert, rein zu erhalten, bestimmte ihn dieses als Einheit angenom-

vorging, welche *Marianini*, als zuerst von *Novelluoi* und *Wollaston* angegeben, betrachtet. (Vgl. auch dies. Jahrb. d. Chem., 1821. III. 12—21.) d. Red.

mene Leitungsvermögen mit dem einer andern Flüssigkeit, von sich gleichbleibenden Eigenschaften, des Meerwassers, zu vergleichen. Dieses diente sodann als Maßstab zur Vergleichung mit den übrigen Auflösungen.

Taucht man in destillirtes Wasser *) irgend ein Plattenpaar ein, und ein anderes von der nämlichen Beschaffenheit, aber von 5mal geringerer Oberfläche, ins Meerwasser: so erhält man im letztern Falle 20mal grössere Abweichungen, als im erstern. Nimmt man nun an, daß die Abweichungen proportional sind der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten und der Flächengröße der Platten, so wird die leitende Kraft des Meerwassers 100 seyn, wenn man die des destillirten Wassers als Einheit annimmt. Dasselbe Verhältniß hat *Cavendish* gefunden. **)

Die Anwendung in Hinsicht auf ihre Oberfläche sehr von einander abweichender Paare wurde bei der Vergleichung solcher Flüssigkeiten, welche sehr verschiedene Leitungsfähigkeit besitzen, vermieden. Man hätte sonst den Verdacht fassen können, ein Theil der erzeugten Elektrizität sey durch den Draht nicht fortgeleitet worden. So viel als möglich wurden sogar Flächen von gleicher Größe in Anwendung gesetzt. Alle Vergleichen wurden bei einer Temperatur zwischen $+ 3^{\circ}$ und $+ 6^{\circ}$ R. an gestellt; sonst hätte man den Einfluß der Tempera-

*) Im französischen Auszug ist durch einen offenbaren Schreib- oder Druckfehler an die Stelle „destillirtes Wasser“ gesetzt „Meerwasser,“ und umgekehrt.

d. Red.

**) Vgl. *Pfaff's* Abhandl. über Leitung der Elektr. durch Flüssigkeiten in d. Jahrb. 1826. III. 281 — 283.

tur mit in Rechnung bringen müssen; und 2—3 Grad derselben haben schon einen bestimmbaren Einfluss, wenn die Fläche der Platten groß ist.

Es wurde das Verhältniß von 100 Theilen Wasser auf 1 Th. der gelösten Substanz angenommen, als ein solches, welches Abweichungsunterschiede lieferte von ausreichender Bestimmbarkeit, ohne daß die Flüssigkeiten auf die Platten selbst eine zu lebhaft e Einwirkung ausüben.

Die Leitungsfähigkeit wächst beinahe im Verhältniß mit den Mengen der aufgelösten Salze; langsamer jedoch, wenn man sich dem Sättigungspuncte nähert. Diese Zunahmen bieten keine einfachen Verhältnisse dar mit der den Lösungen eigenthümlichen Leitungsfähigkeit. So verhält sich die leitende Kraft der schwefelsauren Magnesia in 100 Theilen und in 1000 Th. Wasser gelöst wie 24:13. Dieses Verhältniß ist bei zwei Kochsalzlösungen von solcher Stärke = 5:3; bei solchen von sauerklee-saurem Kali = 27:11; und bei der Schwefelsäure = 9:4. Für Substanzen, welche in Hinsicht auf ihr Leistungsvermögen nur wenig von einander abweichen, nimmt der Verfasser an, daß die Zunahme der Kraft proportional sey dieser Kraft selbst, und er bedient sich dieses Princips um die Leitungsfähigkeit solcher Mischungen dadurch zu bestimmen, welche in dem Verhältniß von 1 zu 100 nicht herzustellen sind.

Wesentlich ist es dabei die Flüssigkeit umzurühren, weil diese in der Ruhe in ihren unteren Schichten oft eine größere Leitungsfähigkeit besitzt. Man bediente sich im Allgemeinen eines Plattenpaares von Zink und Kupfer; für Lösungen von sehr geringer

Leitungsverschiedenheit wurden bisweilen stärker wirkende Paare, als von Zink und Graphit, angewandt. Hierbei tritt aber mitunter der Fall ein, daß eine Flüssigkeit, mit einem Zink - Kupfer - oder Zink - Silberpaare geprüft, eine grössere Leitungskraft zu besitzen scheint als eine andere, während sie, dem kräftigern Zink - Graphitpaare zufolge, scheinbar weniger leitet, obgleich sie nichts von ihrer Leitungsfähigkeit verloren, wovon man sich überzeuge. Eine solche Anomalie zeigt der Alaun in Vergleichung mit Kochsalz, verdünnte Salpetersäure gegen salpetersaures Silber, salzsaures Platin gegen salzsaures Gold u. s. w. Wahrscheinlich sind die chemischen oder elektromotorischen Wirkungen, welche Metall und Flüssigkeit auf einander ausüben, Ursach dieser Anomalien. Sicher ist es, daß diese zur Bestimmung der Verschiedenheit des Leitungsvermögens der Flüssigkeiten abgewandte Methode nicht immer als die zweckmässigste gelten kann.

Der Verfasser schlägt, um diesem Uebelstande zu begegnen, die Anwendung eines länglich runden, innerhalb mit Firnis überzogenen Kastens vor, der durch zwei Scheidewände von Gold - oder Platina in drei Fächer abgetheilt worden. In das mittlere soll die Flüssigkeit, um deren Prüfung es sich handelt, gebracht werden, in die beiden andern eine Flüssigkeit, deren bekannte Leitungsfähigkeit nicht abhängig seyn darf von der Natur des metallischen Leiters. Die beiden elektromotorisch wirksamen Platten, sollen in die beiden äusseren Zellen eingetaucht werden. Der Verfasser hat diesen Apparat noch nicht ins Werk gesetzt.

Leitungsfähigkeit verschiedener Lösungen im Verhältniß
zu der als Einheit angenommenen des Wassers.

(Die Leitungsfähigkeit des Meerwassers = 100)

Die Substanzen wurden in 100 Th. destillirten Wassers aufgelöst.

Blausaures Natron	10,96	Schwelsaures Natron	74,2
Blausäure " "	18,27	Benzoesaures Kali "	76,56
Flüssiges Ammoniak	26,45	Salpetersaures Kali	78,3
Natron " " "	32,6	Schwefelsaures Kali	80,0
Phosphorsaures Kali	44,74	Salzsaures Natron	84,79
Borax " " "	45,31	Alaun " " "	85,0
Phosphorsaures Kali	46,0	Citronensäure " "	85,71
Brechweinstein " "	50,7	Essigsäure " "	87,0
Schwefelsaurer Zink	51,64	Weinsteinsaures Kali	92,0
Chlorsaures Baryt (<i>chlorate de baryte</i>) " "	53,23	Weinsteinsäure " "	98,66
Kali " " " "	55,68	Salzsaurer Kalk " "	110
Salzsaures Eisenoxydul	56,53	Phosphorsäure mit geringem Gehalt von phosphoriger Säure	127
Salpetersaurer Kalk	57,0	Eisensalmiak " "	136
Essigsäures Kali " "	59,2	Sauerkleesaures Kali	149
Salpetersaurer Baryt	60	Salmiak " " "	150
Schwefelsaures Eisenoxydul " " "	62,26	Essigsäures Kupfer	154
Saures, weinsteinsaures Kali " " "	62,4	Salzsäure " "	164
Schwefelsaure Magnesia	62,64	Sauerkleesäure " "	179
Essigsäures Natron	64,9	Schwefelsäure " "	239
Neutrales (doppelt) Kohlensaures Kali " "	66,7	Schwefelsaures Kupferoxyd (<i>deuto sulfate de cuivre</i>)	258
Neutrales chlorsaures Kali (<i>chlorate de potasse neutre</i>) " "	68,9	Salpetersaures Quecksilberoxydul " "	278
Kohlensäuerl. Natron	69,2	Salpetersaures Silber	298
Benzoesäure " "	70,67	Salzsaures Gold " "	307
Mekonsaures Ammoniak	71,15	Salpetersäure " "	52
		Salzsaure Platina " "	418

Die Magnetnadel zeigte noch die Gegenwart von $\frac{1}{20000}$ Kochsalz im destillirten Wasser an. Alkohol besitzt ein viel schwächeres Leitungsvermögen als destillirtes Wasser. Es ist beinahe 0,323. Durch Auflösung gleicher Salzmengen in demselben wie im Was-

ser wird seine Leitungsfähigkeit bei weitem weniger erhöht als bei diesem. Lösungen von $\frac{1}{100}$ salzsaurem Kalk, $\frac{1}{25}$ Benzoesäure, $\frac{1}{25}$ Bernsteinsäure in Alkohol besitzen eine Leitungsfähigkeit, welche durch die Zahlen 24, 12 und 10 auszudrücken sind. Die Leitungskraft der Lösungen von $\frac{1}{300}$ $\frac{1}{100}$ $\frac{1}{25}$ und $\frac{1}{10}$ salzsaurem Kalk sind proportional den Zahlen 8, 24, 46, 55. $\frac{1}{30}$ schwefelsaures Chinin, in Alkohol aufgelöst, vermehrt dessen Leitungsfähigkeit beträchtlich. Im Wasser ist dieses Salz sehr schwer löslich. *)

*) Versuche über die Leitungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten sind in den letzteren Jahren mehrfach angestellt und auch in dieser Zeitschrift zur Sprache gebracht worden; wir dürfen die Leser in dieser Beziehung nur auf die, den Jahrbüchern 1825 u. 26 angehängten, Sachregister verweisen. Noch ist aber einer Abhandlung von *Walcker* „über die Ursachen der Elektricitätserregung“ (*Poggendorf's Ann. B. IV. S. 89. 301. u. 443.*) zu gedenken, welche mehrere, mit *Marianini's* Untersuchungen in genauem Zusammenhange stehende und auch in anderer Beziehung beachtungswürdige, Thatsachen enthält. Als eine der interessantesten wollen wir hier nur folgende hervorheben, die jedenfalls einer allgemeiner Prüfung werth ist. Salzlösungen von gleicher Stärke, in welchen immer der nämliche elektro-positive Bestandtheil bei veränderten elektro-negativen vorhanden war, (z. B. Fluornatrium, kohlen-saures Natron, essig-saures Natron u. s. w.) erregten, als flüssige Leiter bei einem Silber-Zinkpaare angewandt, verschiedene Grade der elektrischen Spannung, aus deren Verhältniß zu einander kein bestimmtes Gesetz dieser Veränderlichkeit sich ableiten liefs. Wurden aber Salze von den nämlichen elektro-negativen Bestandtheilen und veränderten positiven (z. B. Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w.) zu diesem Zwecke benützt: so schien die bewirkte Spannung mit der Affinitätsgröfse des elektro-positiven Elements zuzunehmen. (a. a. O. S. 102 — 108.)

d. Red.

2. Ueber Ritter's secundäre Säule,

v o n

D e m s e l b e n.

Gelesen im Athenäum zu Venedig am 16ten März 1816.

(Aus d. *Giorn. di fisica* Dec. II. T. IX. Bim. 4. S. 253. und
Bim. 5. S. 346. übersetzt von Fr. W. Schweigger-Seidel.)

Die Erfindung der secundären Säule oder der sogenannten elektrischen Ladung, welche wir dem berühmten Ritter verdanken, wurde von den Physikern mit grossem Beifall aufgenommen; und das wohlverdienterweise, da sie uns eine ganz neue Eigenschaft des *Volta'schen* elektromotorischen Apparates kennen lehrte: die nämlich, das er seine Kraft einer Säule mittheilt, welche aus Scheiben von blossen Kupfer oder von irgend einem anderen Metall construirt worden, durch abwechselnde Schichtung mit ebenso vielen genästen Pappenscheiben. Und zwar geschieht dies lediglich durch wenige Minuten langes Unterhalten einer leitenden Verbindung zwischen beiden Apparaten, in der Art nämlich, das das eine Ende jener Säule mit dem einen Pole des *Volta'schen* Apparates, das entgegengesetzte mit dem anderen Pole verbunden ward. Auch liess uns der Jenaische Physiker nicht ohne eine geistreiche Erklärung dieser seltsamen Erscheinung. Das Hinderniss, sagte er, welches die Wechsellagerung feuchter und metallischer Leiter dem Durchgange der Elektrizität entgegengesetzt, bewirke, das ein Theil derselben darin zurückgehalten werde; die secundäre Säule lade sich daher auf Kosten der Elektrizität, welche von der primären in Umlauf gesetzt worden. Auch dieser Erklärung pflichtete man allgemein bei, obgleich sie rein

hypothetisch war; denn von der durch die Wechsellaagerung metallischer und feuchter Schichten hervorgebrachten Hemmung des elektrischen Stromes war uns damals noch kein anderes Beispiel bekannt, als die Erscheinung selbst, welche dadurch erklärt werden sollte. *)

Dies war vielleicht der Grund, wesswegen *Volta* jene Erklärung verwarf und eine andere aufstellte, welche auf zwei unbestreitbare Thatsachen sich stützt: nämlich auf das Vermögen des elektrischen Stromes, die Salze zu zersetzen, und auf die Fähigkeit der Alkalien, elektrische Strömungen zu erregen, wenn sie in Berührung mit Säuren kommen. Deswegen meinte der berühmte Kenner elektrischer Phänomene, die *Ritter'sche* Erscheinung liesse sich herleiten von Zersetzung der Salze, welche in der Flüssigkeit aufgelöst waren, womit die zwischen den Metallscheiben befindlichen Pappen angefeuchtet worden, und von der Ueberführung der Säuren zum positiven, der Alkalien zum negativen Pole. Auf diese Weise bilde sich in jedes dieser Pappen ein Paar von zwei Elektromotoren zweiter Klasse, und aus der Trennung dieser Paare durch metallische Scheiben entstehe jene Säule, welche er eine Säule *zweiter Klasse* nannte. Darum sagte *Volta*, *Ritter's* Apparat sey nicht so wohl eine Säule welche sich *lade*, als vielmehr eine solche, welche *ihre Natur ändere* (*non*

*) Auch von dieser Abhandlung gilt, was von der vorigen gesagt wurde: es sey vor der Hand lediglich die Absicht, dieselbe in getreuer Uebersetzung zu liefern; späterhin wird sich Gelegenheit finden zu Bemerkungen und Zusätzen.

già una pila che carioa, ma bensì una pila che si cangia *).

Gegenwärtig ist allerdings die Thatsache, aus welcher Ritter seine secundäre Säule erklärte, keine hypothetische mehr. Die von mir angestellten Versuche, mit welchen ich vor drei Jahren diese gelehrte Versammlung unterhielt, haben es aufser Zweifel gesetzt, daß der elektrische Strom im Volta'schen Apparate gehemmt werde, in dem Mafse als er eine gröfsere oder geringere Reihe feuchter, durch metallische von einander geschiedener, Leiter durchlaufen müsse. **) Und schon damals würde ich untersucht haben, ob dieser Umstand wirklich von Einflufs sey auf die Entstehung der Phänomene in der secundären Säule, wenn andere Beschäftigungen mich nicht daran gehindert hätten. Uebrigens habe ich nicht Ursach diese Verzögerung zu beklagen, weil ich bei dem Studiren der Umstände, welche die relative elektromotorische Kraft der Leiter erster Klasse zu ändern vermögen, eine dritte Thatsache kennen lernte, welche gleich-

*) Vgl. *Ann. di chim. e stor. natur. del Brugnatelli* T. XXII. S. 16 u. ff., wie auch die Abhandlung über uni- und bipolare Leiter, von den Professoren L. Brugnatelli und Pt. Configliachi im *Giornale di fisica etc.* 1808. S. 349.

**) Vgl. *Giornale etc.* Dec. II. T. VIII. S. 10. — Der Verfasser berichtet hier mehrere Unrichtigkeiten eines nachlässigen Auszugs aus dieser Abhandlung im Julihefte 1825 von *Férussac's Bulletin des Sc. math., phys. et chim.*, was wir, als nicht von besonderem Interesse für die Leser, hinweglassen. Jedoch glaubten wir darauf aufmerksam machen zu müssen, damit die Leser sehen, daß nicht blofs die deutsche Litteratur sich über die Auszüge in *Férussac's Bulletin* zu beklagen Ursache hat,
d. Red.

falls für die Erklärung der secundären Säule nützlich werden kann — ich meine die Thatsache, daß die Elektrizität, bei ihrem Durchgange durch die Metalle, Veränderungen in deren elektromotorischer Kraft hervorbringt. *)

Drei bewährte Thatsachen haben wir also, von welchen jede einzelne auf die Entstehung der Ritter'schen Säule Einfluß haben und demnach zur Erklärung derselben dienen könnte. Für die Behauptung aber, daß die Thatsachen, welche zur Erklärung eines Phänomens dienen können, auch wirklich dazu angewandt werden müssen, ist es nicht genug, daß diese Thatsachen gehörig nachgewiesen werden; es bleibt vielmehr noch übrig, so viel als immer möglich zu beweisen, daß die wahre Ursache der zu erklärenden Phänomene *wirklich* auf denselben beruhe. Ich habe daher meine Betrachtungen auf die Erforschung derjenigen der drei erwähnten Erscheinungen gerichtet, welcher die Wirkungen der Ritter'schen Säule zugeschrieben werden müsse, und habe zu dem Ende eine ziemlich lange Reihe von Versuchen angestellt. Die in drei Theile zerfallende Aufzählung der vorzüglichsten derselben bildet den Gegenstand dieser Abhandlung.

Ich bin weit davon entfernt, die secundäre Säule nach allen ihren Verhältnissen und nach dem ganzen Umfange ihrer Erscheinungen zergliedert zu haben. Diefs ist ein Gegenstand von ungemeiner Ausdehnung, der meine Kräfte weit übersteigt. Indessen hoffe ich die vorzüglichsten Ursachen ihrer Entstehung

*) Vgl. *Saggio di esperienze elettrometriche* Art. II. Sez. II. und dies. Jahrb. oben S. 36.

nachgewiesen zu haben, und würde mich sehr glücklich schätzen, wenn es mir hierdurch gelänge, irgend einen geistvollen Kopf anzuregen, daß er seine Forschungen auf die vielfältigen Erscheinungen richtet, zu welchen die Ritter'sche Säule Veranlassung giebt — Erscheinungen, deren genauere Prüfung, um mit des berühmten Biot's Worten zu reden, nicht weniger Interesse als Nutzen gewähren würde.

Erster Theil.

Beobachtungen und directe Versuche, um auszumitteln, ob die Hemmung des elektrischen Stromes, bei seinem Durchgange durch die Ritter'sche Säule, Ursache der von ihr abhängigen Erscheinungen sey.

§. 1.

Obschon, beim ersten Gewahrwerden, daß die von Ritter angenommene Eigenschaft abwechselnder Lagen feuchter und metallischer Leiter, die elektrischen Ströme zu verlangsamen, ganz unbestreitbar sey, mir die von jenem Physiker gegebene Erklärung seiner Säule sehr wahrscheinlich vorkam: so stellten sich doch bald mehrere Schwierigkeiten einer solchen Annahme entgegen, als ich diese Thatsache einer aufmerksamern Betrachtung zu unterwerfen begann. Und zwar begreift man

Erstens nicht, wie die secundären Säulen dazu kommen, sich zu laden, wenn sie einzig und allein nach Art schlechter Leiter wirken, da es sicher nie geschieht, daß die Elektrizität bei ihrem Durchgange durch eine Schicht Wasser von so großer Ausdehnung, daß sie einen gleich unvollkommenen Leiter bildet, wie eine solche Ritter'sche Säule, darin sich anhäuft. Gleichwohl bemerken wir in diesem Falle, an beiden Polen des Elektromotors, ein Resi-

duum elektrischer Spannung, fähig, einen Condensator (*coibente armato*) zu laden, was genau ebenso Statt findet, wenn die Pole des *Volta'schen Apparates* mit einer secundären Säure in Verbindung stehen; und man sieht hieraus, daß zwar ein Theil der Elektrizität fortgeleitet, ein anderer zurückgelassen worden, aber es folgt daraus nicht, daß dieser in der *Ritter'schen Säule* festgehalten werden müsse.

Zweitens konnte ich auch einsehen, wie die in der *Ritter'schen Säule* zurückgebliebene Elektrizität dazu komme, hier eine Bewegung zu erlangen in gerade entgegengesetzter Richtung von derjenigen, in welcher der elektrische Strom der primären Säule sich fortbewegt. Und so verhält es sich doch wirklich in jener Säule; denn an dem Ende, welcher mit dem positiven Pole des *Volta'schen Apparates* in Verbindung steht, findet man *elektropositive* Spannung und an dem anderen *negative*. Uebrigens, wenn die Wechsellagen feuchter und metallischer Leiter sich laden, vermöge der Schwierigkeit, welche sie dem Durchgange der Elektrizität entgegenstellen: warum treten hier allezeit entgegengesetzte Elektrizitäten an ihren beiden Enden auf? Ein, mit dem Elektrizitätssauger einer Elektrisirmaschine in Verbindung stehender, isolirter Leiter, der sich wirklich ladet, weil die Isolirung den Durchgang der Elektrizität erschwert, zeigt an allen Punkten gleichnamige Elektrizität. Wollte man vielleicht die *Ritter'schen* Wechsellagen vergleichen mit einer Reihe armirter Isolatoren, deren Armaturen stets mit einer des folgenden in Verbindung stehen, wie in der von dem berühmten *Tiberius Cavallo* erfundenen Batterie?

Aber dieser Vergleich hält aus folgenden Gründen nicht Stich.

1. Wollte man auch, in Betracht der schwachen Spannung der primären Säule, annehmen, die genähten Pappen oder Tuchlagen verträten die Stelle der Isolatoren: so könnte doch, bei dem großen Abstände der Platten von einander, keine so starke elektrische Wirksamkeit Statt finden, um diese Ladung hervorzubringen; und das um so weniger, da die secundäre Säule, wenn man diesen Abstand auch verdoppelt und verdreifacht, indem man statt einer zwei oder drei feuchte Tuchlagen zwischen die Platten legt, unter übrigens gleichen Umständen beinahe in dem nämlichen Grade sich ladet.

2. Wenn man von zuvor geladenen secundären Säulen einige Wechsellagen oder Paare hinwegnimmt: so verringert sich die Spannung im Verhältniß der entfernten Paare.

3. Wenn man die Plätze der Elemente einer geladenen secundären Säule wechselt, indem man z. B. die ersten Paare an die Stelle der letzten bringt, und umgekehrt: so bleibt dennoch die Spannung immer dieselbe. Hiervon habe ich mich durch folgenden Versuch überzeugt:

Zwölf, mit schwach gesalzenem Wasser genähte Tuchscheiben wurden, je eine zwischen zwei Kupferscheiben gelegt; durch Uebereinanderschichten aller dieser Paare entstand so eine Ritter'sche Säule von 12 Wechsellagen. *) Das obere Ende

*) Es muß hier bemerkt werden, daß ich, um die Ritter'sche Säule mit größerer Leichtigkeit zerlegen zu können, jedesmal zwei Metallscheiben auf eine feuchte Tuch-

dieser Säule wurde hierauf mit dem positiven und das untere mit dem negativen Pole eines Becherapparats von 50 Kupfer-Zinkpaaren in Verbindung gesetzt, in welchem bloßes Salzwasser als flüssiger Leiter diente. Nach fünf Minuten wurde die Verbindung wieder aufgehoben, und die elektrische Spannung, welche die Ritter'sche Säule erlangt hatte, mittelst eines *Volta'schen* Strohhalm-Elektrometers und eines Condensators, welcher die Spannung ungefähr dreifsigmal verstärkte, 4° betragend gefunden. *) Dann wurde die Spannung der secundären Säule wieder aufgehoben, und diese von Neuem eben so lange Zeit mit der primären in Verbindung gebracht, hierauf die sechs oberen Paare der ersten an den Platz der sechs unteren gelegt, und umgekehrt, und endlich die Spannung wiederum gemessen. Sie betrug gleichfalls 4° . Ich habe diesen Versuch mehreremal wiederholt mit verschiedentlichen Abänderungen in der Anordnung der einzelnen Paare einer zuvor geladenen secundären Säule, und immer fand ich die nämliche Spannung an ihren Enden.

Um nicht zu weitschweifig zu werden, unterlasse ich es, noch einige andere Schwierigkeiten zu bezeichnen, welche sich mir entgegenstellten, bei dem Versuche, die allgemein geltende Erklärung von den Wirkungen, welche die secundäre Säule hervorbringt,

lage zu legen pflege, wodurch dieselbe Wirkung hervorgebracht wird, als ob nur eine genommen worden wäre, vorausgesetzt, daß man darauf achte, daß die beiden, sich berührenden, Metallflächen vollkommen metallisch glänzend sind.

*) Auf diese beiden Instrumente beziehen sich alle elektrometrischen Angaben in dieser Abhandlung.

anzunehmen; und ich will lieber zur Erzählung derjenigen Versuche übergehen, welche ich zur Prüfung der Argumente angestellt habe; die man für dieselbe anzuführen pflegt.

§. 2.

Eins dieser Argumente heisst so: „Die Langsamkeit, mit welcher sich der elektrische Strom des *Volta'schen* Apparats bewegt, oder die schwache und fast unmerkliche Spannung, welche derselbe an seinen Polen offenbart, ist eine nothwendige Bedingung zur Erzeugung der *Ritter'schen* Erscheinungen“. — In der That häuft sich ein stärkerer elektrischer Strom (wie etwa ein solcher, welchen die gewöhnliche Elektrisirmaschine hervorbringt) nicht an in der secundären Säule, sondern strömt frey durch dieselbe hindurch. Aber wie viele andere Erscheinungen kennen wir nicht, welche sehr leicht mit dem *Volta'schen* Apparate, mit der Elektrisirmaschine hingegen gar nicht oder nur sehr schwierig, hervorzubringen sind? Und das nicht sowohl, weil die elektrischen Ströme der Maschine zu stark, sondern weil sie nicht stetig sind und nicht ohne Unterbrechung fortdauern, wie bei der *Volta'schen* Säule. Wenn wir uns auf elektrische Ströme dieses Apparats beschränken, (was auch geschehen muß) so sehen wir, daß die Zunahme der Spannung in demselben ein Umstand ist, welcher die Bildung der secundären Säule begünstigt. Die Versuche, welche ich im Begriff bin hier zu beschreiben, liefern dafür einen Beweis.

Eine secundäre Säule von 6 Paaren wurde dem elektrischen Strome einer *Volta'schen* Säule von 10 Paaren unterworfen; nach 6 Minuten hatte sie

eine Spannung von nur $\frac{1}{2}^{\circ}$ erlangt. Als die nämliche secundäre Säule mit den Polen eines *Volta'schen* Apparates von 20 Plattenpaaren in Verbindung gesetzt wurde, stieg die Spannung in der nämlichen Zeit auf $1\frac{1}{2}^{\circ}$. Von einem, aus 30 Paaren bestehenden, Apparate erlangte die Säule eine Spannung von ungefähr 2° , und sie erreichte 3° bei Anwendung eines *Volta'schen* Elektromotors von 50 Plattenpaaren. Aehnliche Versuche wurden wiederholt mit secundären Säulen aus Silber-, Gold- und Messingscheiben, wie auch mit Abänderungen in Hinsicht auf die Zahl der Scheiben und auf die Natur des feuchten Zwischenleiters. Immer verhielten sich die Wirkungen der so eben angeführten analog.

§. 3.

Ein anderer Beweis, das die grössere Schnelligkeit des *Volta'schen* Stromes eher vortheilhaft sey für die Wirksamkeit der *Ritter'schen* Säule, als das Gegentheil, ist der Umstand, das eine weit kürzere Zeit erfordert wird, derselben eine gegebene elektrische Spannung zu verschaffen, wenn der flüssige Leiter des Elektromotors grössere Leitungsfähigkeit besitzt.

Ich construirte drei elektromotorische Becher-Apparate, jeden aus 24 Kupfer - Zinkpaaren; zu dem einen nahm ich destillirtes Wasser als flüssigen Leiter, zu dem andern Brunnenwasser, in welchem $\frac{1}{100}$ seines Gewichtes salzsaures Natron gelöst worden, und zum dritten Brunnenwasser mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure vermischt. Als nun eine *Ritter'sche* Säule von fünf Paaren (Kupfer und Salzwasser) dem von dem letztgenannten Apparate (mit Schwefelsäure)

erregten Strome unterworfen wurde, so erlangte sie, binnen einer halben Minute, eine Spannung von 2° . Eine andere ganz ähnliche Säule aber, welche eben so lange mit den Polen des zweiten Apparates (mit Salzwasser) in Verbindung gebracht wurde, zeigte nur eine Spannung von *einem* Grade, und die Verbindung mußte 4 Minuten lang unterhalten werden, um die Spannung bis auf 2° zu steigern. Der Apparat mit destillirtem Wasser brachte in einer, der beiden vorerwähnten ganz ähnlichen, Säule selbst nach 4 Minuten kaum eine merkliche Spannung hervor, und es liefs sich dieselbe nicht einmal bis zu *einem* Grade steigern durch lange Zeit hindurch fortwährend unterhaltene Einwirkung des elektromotorischen Apparates auf die secundäre Säule. Ich habe diesen Versuch sehr oft wiederholt mit Abänderungen in Hinsicht auf Zahl der Wechsellagen und Natur des flüssigen Leiters, stets aber waren die Resultate derselben den vorhergehenden ähnlich.

§. 4.

Wenn die Langsamkeit, mit welcher die Ritter'schen Wechsellagen von der Elektricität durchströmt werden, die Ursache ihrer Vertheilung und ihres Zurückbleibens in der secundären Säule wäre, so sollte man meinen, der Einfluß des Volta'schen Apparates auf diese Wechsellagen müsse verhältnißmäfsig zunehmen, wenn man deren Leitungsfähigkeit schwächt. Es verhält sich aber die Sache factisch ganz anders.

Acht, 11 Centimeter lange und 4—5 C. breite, zweckmäfsig gebogene Kupferstreifen wurden in eben so viele mit Brunnenwasser gefüllte Becher dergestalt

eingesenkt, daß immer das eine Ende jedes Streifs in dem einem, das andere in dem unmittelbar darauf folgenden Becher sich befand, und daß die trennende Schicht des flüssigen Leiters einen Centimeter betrug. Als nun dieser Ritter'sche Becherapparat der Einwirkung des elektrischen Stromes von einem 50 paarigen *Volta'schen* Elektromotor ausgesetzt wurde, erlangte er innerhalb fünf Minuten eine elektrische Spannung von 4° . Als hierauf die nämlichen Kupferstreifen in andere, grössere, gleichfalls mit Brunnenwasser gefüllte Becher auf ähnliche Weise vertheilt wurden, jedoch so, daß die zwischen jedem Streif befindliche Schicht des flüssigen Leiters 5 Centimeter maß, so erlangten sie von demselben *Volta'schen* Apparate, innerhalb 5 Minuten, eine Spannung von nur 2° . Und als die trennende Schicht des flüssigen Leiters bis auf ungefähr 40 Centimeter vergrößert ward, war die unter den angegebenen Umständen von den 8 Wechsellagen erlangte elektrische Spannung kaum bemerkbar. Aehnliche Resultate wurden erhalten, als man an die Stelle des Brunnenwassers, welches die Kupferstreifen trennte, mehr oder weniger gesalzenes Wasser anwandte.

Uebrigens ist zu bemerken, daß, wenn die zu zwei Ritter'schen Apparaten angewandten flüssigen Leiter, ihrer Natur nach, und nicht etwa bloß der Quantität gemäß, welche in Anwendung gesetzt wurde, eine verschiedene Leitungsfähigkeit besitzen, daß, sage ich, in diesem Falle, die unter übrigens gleichen Umständen hervorgebrachten Spannungen um so kleiner ausfallen, je besserer Leiter die Flüssigkeit ist. Dies möchte der Erklärung Ritter's günstig

erscheinen, aber es hängt dieß bloß ab von der Raschheit, mit welcher die Spannung der secundären Säule sich selbst vernichtet, eine Raschheit, welche um so größer ist, je besser die Flüssigkeit, welche die Platten trennt, die Elektrizität leitet, und die eben deswegen nicht Zeit genug läßt, die erzeugte Spannung vermittelst des Condensators zu erkennen, wie man nachher sehen wird.

§. 5.

Der Umstand, daß die secundäre Säule sich nicht ladet, wenn die feuchten und metallischen Lagen nicht *alternirend* übereinander geschichtet sind, bleibt noch als kräftiges Argument für *Ritter's* Ansicht übrig. *) Der scharfsinnige und geistreiche Experimentator bemerkte, wenn auf 32 zu einer Säule zusammen geschichteten Kupferscheiben 32 genälste Pappenscheiben und hierauf eine dritte Säule von nochmals 32 Kupferscheiben gelegt wurden, daß dieser Apparat sich entweder gar nicht ladete durch den *Volta'schen* Elektromotor, oder doch kaum bemerkbar. Hingegen aber dieß, wie man glaubte, von dem in diesem Falle zu raschen Durchgang des elektrischen Stromes durch jene Säule ab, so müßte sich diese doch stärker laden, wenn man die Spannung der primären Säule verringert oder einen unvollkommnern Leiter dazu anwendet. Mithin beweist diese Thatsache gerade das Gegentheil. Der *Volta'sche* Apparat wandelt eine aus einer Flüssigkeit und einem Metall bestehende Säule in wahre Elektromotoren um: darum wird, wenn wir bloß eine einzige Wechsellage haben, diese auch nur zu

*) So interessant alle diese Versuche sind, so dienen sie doch nicht zur Widerlegung einer Theorie *Ritter's*, welche dieser niemals in der hier vorausgesetzten Art aufgestellt hat, was schon daraus erhellt, weil aus der Ladung einzelner Drähte (im Sommer 1801) seine Ladungssäule im Jahre 1803 hervorging. (S *Voigt's* Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde 1803. B. VI. S. 104—115.)
d. Red.

einen elementaren Elektromotor werden können, und die Spannung wird deswegen so geringe seyn, daß sie oftmals durch unsere gewöhnlichen Instrumente kaum zu erkennen ist. Man muß aber wissen, daß die secundäre Säule, auch wenn sie nur eine einzige Wechsellage darbietet, niemals verfehlt sich in elektrische Spannung zu setzen. Konnte ich diese auch nicht mit dem Elektrometer messen, weil dieser mit einem zu schwachen Condensator versehen war, so gab mir doch der elektromagnetischen Multiplicator stets die unzweideutigsten Anzeichen davon. Aber es mögen hier noch einige Versuche folgen, welche Licht auf diesen Punct werfen werden.

Ein Becherapparat von 50 Paaren wurde an fünf gleich weit von einander entfernten Stellen unterbrochen und hierauf durch ebensoviel Ritter'sche Elemente die Verbindung wieder hergestellt; d. h. an jede Unterbrechungsstelle wurde eine mit destillirtem Wasser genäßte Pappenscheibe, die zwischen zwei Kupferscheiben befindlich, solchergestalt angebracht, daß die eine Platte in Verbindung stand mit der Flüssigkeit in dem die Zinkplatte enthaltenen Becher, die andere aber mit derjenigen, in welchen eine Kupferplatte des *Volta'schen* Apparates eingesenkt war. Nach 5 Minuten wurden diese fünf Ritter'schen Elemente zu einer Säule zusammen geschichtet und man beobachtete an derselben eine Spannung von 3° . Als diese wieder aufgehoben worden, und man hierauf die nämliche Säule mit den Polen des genannten (jetzt ununterbrochenen) 50 paarigen Apparates in Verbindung setzte, so erlangte sie gleichfalls binnen 5 Minuten eine Spannung von 3° .

Es wurden fünf 10paarige *Volta'sche* Elektromotoren aufgerichtet, und die Pole eines jeden mittelst *eines Ritter'schen* Elements verbunden: nach 6 Minuten fand man bei Aufeinanderschichtung dieser Elemente und Prüfung der resultirenden Spannung, diese *einen* reichlichen Grad groß.

§. 6.

Eine Säule von 12 Wechsellagen aus Kupfer und Salzwasser erlangte, nachdem sie fünf Minuten lang der Wirkung eines 50 paarigen Elektromotors ausgesetzt worden, eine Spannung von 6° ; nach Aufhebung derselben, und erneuerter, fünf Minuten langer Verbindung der nämlichen Säule mit demselben Elektromotor, prüfte ich den elektrischen Zustand von 4 auf einandergeschichteten Elementen, und fand eine Spannung von 2° . So sahe ich auch bei anderen Versuchen constant, daß die elektrische Spannung eines gegebenen Bruchstücks der secundären Säule proportional war der Zahl der Elemente oder Paare derselben, mit Rücksicht auf die von der ganzen Säule erlangte Spannung — genau so, wie man das bei der primären Säule siehet. Auch habe ich bemerkt, daß eine *Ritter'sche* Säule bei der Magnetnadel Abweichungen bewirke, welche der Summe derjenigen gleich sind, die jedes einzelne seiner Elemente hervorbringt; was ich gleichfalls genau so bei der *Volta'schen* Säule eintreten sahe. *)

§. 7.

Zwei secundäre Säulen, jede von 6 Wechsellagen, wurden gleichzeitig, jede für sich, 6 Minuten

*) a. a. O. Art. I. Sez. I. vgl. auch *Giornale etc.* Dec. II. T. VIII. S. 21. und in dies. Jahrbuche oben S. 26.

lang mit den Polen eines 25paarigen Volta'schen Apparates verbunden, beide dann auf einander gestellt und die hieraus resultirende elektrische Spannung 8° gefunden. Als aber nach Aufhebung der so erzeugten Spannung diese ganze 12paarige Säule 6 Minuten lang geladen wurde durch bloß einen 25paarigen Volta'schen Elektromotor, so erlangte sie nur eine Spannung von ungefähr 6° .

Der Kürze halber übergehe ich eine nicht geringe Zahl anderer in dieser Hinsicht angestellter Versuche, da ich überzeugt bin, die bisher beschriebenen genügen, um zu beweisen, wie, wenngleich es wahr ist, daß die Wechsellagen feuchter und metallischer Leiter die elektrischen Ströme verlangsamen, (es rühre dies nun her von einer Art elektrischer Brechung *) oder irgend einer anderen Ursach) die so

*) (Vgl. oben S. 30.) — Ich habe gefunden, daß auch Ritter in der Schrift, worin er selbst seine Entdeckung der secundären Säule bekannt gemacht, den Einfluß der Wechsellagen feuchter und metallischer Leiter in elektrischer Beziehung verglichen hat mit der Wirkung abwechselnd gelagerter Körper von ungleichem Brechvermögen hinsichtlich des Lichtes. Erst ganz vor Kurzem ist mir diese Schrift zu Händen gekommen; sey auch der Werth einer solchen Vergleichung, welcher er wolle, es gewährt mir Freude, anführen zu können, daß Ritter dieselbe so lange Zeit vor mir bereits ausgesprochen. Folgendes sind seine Worte: „Das Gesetz, welches in diesem Versuch sich ausspricht, steht in vollkommenem Einklange mit anderen wohl bekannten Naturgesetzen. Das Licht z. B. wird viel besser geleitet von einem durchsichtigen Körper, dessen Theile in stetigem Zusammenhange sich befinden, als wenn er lamellenförmig zerschnitten, oder in Pulver verwandelt worden.“ *Journ. de phys. et d'hist. natur.* T. LVII. S. 350. Andere Physiker hingegen sind der Meinung, es rühre diese Erscheinung her von der unvollkommenen Flächenberüh-

genannten Ladungen der secundären Säulen nichts destoweniger doch von der auf solche Weise bewirkten Hemmung *nicht* abhängen.

Zweiter Theil.

Directe Versuche zur Prüfung, ob die Erscheinungen der secundären Säulen abhängen von Säulen zweiter Klasse, welche sich unter dem Einfluß elektrischer Ströme in denselben bilden.

§. 8.

Dafs in den *Ritter'schen* Wechsellagen unter dem Einfluß von Elektromotoren sich Säulen bilden, welche *Volta* Säulen *zweiter Klasse* nennt, d. h. welche aus zwei heterogenen flüssigen und einem metallischen Leiter bestehen, ist unläugbar. Dafs die Strömung der von denselben erregten Elektrizität in diesem Falle eine, dem durch den primären Apparat in Bewegung gesetzten Strome entgegengesetzte, Richtung haben müsse, ist eine Folgerung, welche unmittelbar hervorgeht aus *Volta's* eigenen Entdeckungen, über die Störungen des elektrischen Gleichgewichts, welche Statt finden, wenn Säuren und Alkalien mit Metallen und unter einander in Berührung kommen. Es bleibt mithin nichts weiter übrig, als im Geleite von Versuchen zu prüfen, ob diese Säulen zweiter Klasse nachmals auch die *Ritter'schen* hervorbringen.

Eine Säule aus 6, durch ebenso viel mit Salzwass-

—
 rung der flüssigen Schichten und der Metallscheiben, wodurch bewirkt werde, dafs eine äußerst dünne Luftschicht daher zwischen beiden zurückbleibe. Schon vor langer Zeit hatte ich Gelegenheit, eine Thatsache zu beobachten, welcher der letztern Meinung sehr günstig zu seyn schien; noch habe ich mich aber nicht absichtlich mit Prüfung dieser Sache beschäftigen können.

ser genähte Tuchlagen von einander getrennten, Kupferscheiben wurde fünf Minuten lang der Einwirkung eines 40 paarigen Becherapparates ausgesetzt. Die erlangte Spannung betrug an dem mit dem positiven Pole communicirenden Ende $+4^{\circ}$, zufolge des mit dem gewöhnlichen Condensator versehenen Elektrometers. Nach Aufhebung dieser Spannung unterwarf ich dieselbe Säule von Neuem, eine ebenso lange Zeit, der Einwirkung desselben Apparates, wandte dann die sämmtlichen feuchten Tuch-Zwischenlagen um, und prüfte nun nach dieser Operation die Spannung, welche ich ungefähr 3° und positiv fand, wie zuvor. Dieser Spannungsverlust schien anzudeuten, daß die zwischen den Kupferplatten gebildete Säule zweiter Klasse allerdings Einfluß habe auf die Spannung der Ritter'schen Säule; als ich aber die Ladung derselben wiederholte, indem ich sie eine ebenso lange Zeit nochmals mit den Polen des Elektromotors verband und den Condensator erst nach Verlauf eines ebenso großen Zeitraums, als zur Umwendung der feuchten Tuchlagen im ersten Versuche erforderlich gewesen, applicirte: so zeigte sie gleichfalls eine Spannung von ungefähr 3° . Hieraus sieht man, daß nicht der Umwendung der Tuchlagen, sondern der zu dieser Operation aufgewandten Zeit, die bei der Ritter'schen Säule beobachtete Abnahme der elektrischen Spannung zugeschrieben werden müsse.

Ich habe diesen Versuch dergestalt abgeändert, daß ich, statt einer einzigen feuchten Tuchlage 2, 3 und 4, zwischen die Metallscheiben legte, und dann umkehrte, nachdem die Säule zuvor der Einwirkung des Volta'schen Apparats unterworfen wor-

den war; stets aber zeigten die Ergebnisse, daß die, in den Tuchlagen selbst entstandene, Heterogenität nur so schwache elektrische Ströme erzeugte, daß ich sie mit meinen Instrumenten nicht erkennen konnte.

Um mich noch auf einem besseren Wege hiervon zu überzeugen, construirte ich eine Ritter'sche Säule von 6 Paaren aus Kupfer und Salzwasser, und, nachdem ich einen 40paarigen Becherapparat 5 Minuten lang darauf hatte einwirken lassen, nahm ich die feuchten Tuchscheiben hinweg und legte sie zwischen andere, mit den vorigen völlig homogene, Kupferplatten. Aber die auf diese Weise gebildete Säule gab kein Zeichen elektrischer Spannung, weder am Elektromotor, noch am elektromagnetischen Multiplicator. Im Gegentheile sah ich in einem andern Versuche, nach Hinwegnahme der feuchten Tuchlagen aus einer geladenen secundären Säule, und nach deren Ersetzung derselben durch andere, ebenso genähte Tuchlagen, daß die elektrische Spannung sich nur im Verhältnisse der Zeit vermindert hatte, welche bei diesem Umschichten verloren gegangen war.

Um nun jeden Zweifel zu heben, ob diese Wirkung nicht von heterogenen, an den Metallplatten haftenden, Schichten feuchter Leiter herrühren könne, wiederholte ich den letzten Versuch, und rieb die Metallflächen mit einem nassen Tuche ab, bevor ich neue feuchte Leiter dazwischen legte; darum verfehlte aber die elektrische Spannung nicht, an den Polen der, auf diese Weise modificirten, secundären Säule sichtbar zu werden.

Endlich trocknete ich die sämtlichen Metallplatten eines ähnlichen, zuvor geladenen, Ritter'schen Apparates ab, und legte hierauf andere, und zwar von den zuvor angewandten verschiedene, Tuchlagen dazwischen; aber auch bei solchen Säulen verfehlte die elektrische Spannung nicht, sich an den Polen kund zu geben, wengleich sie etwas geringer war, als in den vorerwähnten Fällen.

Alle in diesem Paragraphen beschriebenen Versuche gelingen viel leichter, wenn man eine secundäre Säule aus Goldplatten dazu anwendet.

§. 9.

Analoge, wie die im vorigen Paragraphen beschriebenen, Versuche wurden auch mit dem, bereits Paragraph 4. beschriebenen, Ritter'schen Becherapparate angestellt. Ich setzte die Enden dieses Apparats in Verbindung mit den Polen eines 40paarigen Elektromotors; binnen 5 Minuten hatte der Ritter'sche Apparat eine elektrische Spannung von 6° erlangt. Nach Aufhebung dieser Spannung lud ich den Apparat von Neuem bis auf den nämlichen Grad, nahm hierauf die kleinen Kupferbogen aus ihren Bechern, und brachte sie in andere, wie die ersten, mit Brunnenwasser gefüllte. Die alsbald geprüfte elektrische Spannung fand ich 4°. *) Damit der Versuch so ausfalle, wie eben beschrieben, ist es nicht allein von Nöthen, so kurze Zeit als möglich bei der Operation zuzubringen, sondern man muß überdies auch noch Sorge tragen, daß die Kup-

*) Gegen Ende des Jahres 1803 stellte Professor Oersted einen analogen Versuch an. Vgl. *Journ. de physique* etc. T. LVII. S. 367.

ferstreifen in die Flüssigkeit der zweiten Becher nicht tiefer eintauchen, als in die des ersten, sonst verschwindet in wenig Augenblicken die ganze oder beinahe die ganze Spannung. Der Grund hiervon soll in Paragraph 12. angegeben werden. Uebrigens fällt dieser Versuch beinahe eben so aus, wenn die, aus dem ersten Becher herausgenommenen, Streifen im destillirten Wasser abgespült wurden, bevor man sie in die anderen brachte, wie auch, wenn man sie zuvor abtrocknete.

Viele andere, den vorigen ähnliche, Versuche wurden auch mit secundären Säulen von Gold-, Silber-, Messing-, Eisen- und Bleiplatten angestellt, und ihre Ergebnisse waren sämmtlich denjenigen analog, welche mit den Kupferplatten erhalten worden waren. Darum scheint es mir erwiesen, daß die, von den differentiirten feuchten Leitern erregten, elektrischen Ströme so geringe Kraft äußern, daß sie auf die Hervorbringung der Phänomene von *Ritter's* secundärer Säule keinen, nur irgend in Anschlag zu bringenden, Einfluß ausüben.

(Beschluss im nächsten Heft.)

Chemische Theorie und Stöchiometrie.

1. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger sogenannter Doppelsalze.

Auszug eines Briefes des Herrn von *Bonsdorff* an Herrn *Gay-Lussac*. *)

(Uebersetzt von *Fr. W. Schweigger-Seidel*, aus den *Ann. de Chimie etc.* Febr., 1827. S. 142.)

Seit dem December vergangenen Jahres bin ich mit einer Untersuchung beschäftigt, von welcher ich hoffte, jetzt eine ausführliche Mittheilung geben zu können; da sie aber Stoff zu einer ziemlich umfassenden Arbeit darzubieten scheint, und seit einiger Zeit durch andere Beschäftigungen unterbrochen worden ist, so will ich vor der Hand nur auszugsweise eine kurze Notiz davon geben.

Bei Erwägung der großen Analogie, welche zwischen dem Sauerstoff und einigen andern vorzugsweise elektronegativen Körpern, als dem Chlorin, Iodin u. s. w. Statt findet, hauptsächlich in Bezug auf die Feuererscheinungen, oder die Verbrennung, welche die Verbindung derselben mit anderen einfachen Körpern begleitet, und die Eigenschaft, welche denselben zukommt, diese Körper in einer Unzahl von Fällen, in Gase zu verwandeln, schien der Gedanke natürlich, oder zum wenigsten sehr wahrscheinlich, daß die Vereinigung jener Elemente mit den andern elektronegativen Körpern, ebenso wie die mit Sauer-

*) Der Leser wird sich der Bemerkungen erinnern, welche *Liebig* über diese Abhandlung von *Bonsdorff's* im vorigen Hefte S. 251 ff. mitgetheilt hat. *Schw.-Sdl.*

Sauerstoff, Verbindungen hervorbringe, welche den Säuren analog sind, ihre Vereinigung mit den einfachen elektropositiven Stoffen aber den Basen analoge Verbindungen erzeuge.

Ich begann die Untersuchungen, welche ich von diesem Gesichtspuncte aus anzustellen beschloss, mit Versuchen über das Doppelt-Chlorin-Quecksilber, (den ätzenden Sublimat) welches die Eigenschaft besitzt, sich ohne Veränderung im Wasser zu lösen, und in diesem Zustande, gleich einer Säure, Lackmus zu röthen. Die erste Beobachtung, welche ich in dieser Hinsicht machte, und die meine Ansicht zu unterstützen schien, war, daß diese Reaction durch alle Verbindungen des Chlorins mit elektropositiven Körpern vernichtet werde. So wird die durch Aetzsublimat geröthete Lackmustinctur wieder blau von Chlorin-Kalium, -Natrium-Lithium, -Barium, -Strontium, -Calcium, -Magnesium, -Yttrium, -Cerium, -Mangan, Nickel, -Kobalt u. s. w. Durch diese Beobachtung veranlaßt, unternahm ich es diese Chloride mit dem Doppelt-Chlorin-Quecksilber zu verbinden und es gelang mir wirklich diese Verbindungen in krystallinischer Form darzustellen. Sind diese Ansichten richtig, so ist klar, daß der Sublimat eine Säure ist, und ich würde den Chemikern vorschlagen, dieselbe *Chlorin-Quecksilbersäure*, (*acide chloro-hydrargyrique*) und die Salze welche sie bildet, *Chlorin-Quecksilbersalze* zu nennen.— Es mögen hier einige Bemerkungen folgen über die Natur der Salze, um die es sich handelt.

Das *chlorquecksilbersaure Kalium* *) (*chloro-hy-*

*) Billig sollte es heißen: „chlorquecksilbersaures *Chlorkalium*“ (*chlorohydrargyrate de chlorure de potassium*), da nicht

dragyrate de potassium) ist ein in Wasser sehr leicht auflösliches Salz, welches in seidenartig glänzenden, dem Amianth vollkommen ähnlichen, Fäden krystallisirt. Die Analyse desselben zeigte, daß es aus 83,10 Chlorquecksilbersäure, 11,34 Chlorkalium und 5,56 Wasser bestehe; folglich enthält die Säure 4 mal soviel Chlorin, als die Base. — Das *chlorquecksilbersaure Natrium* krystallisirt in Gestalt sechsseitiger Prismen oder Nadeln und besteht aus 75 Th. Säure, 16 Th. Chlorinnatrium und 9 Th. Wasser, d. h. die Säure enthält noch einmal so viel Chlorin, als die Base. — Die nadelförmige Gestalt kommt außer den genannten Salzen auch noch denen vom *Strontium*, *Lithium*, *Kupfer*, *Mangan* und *Eisen* zu, von denen die beiden letzteren wenigstens isomorph sind, und in Form sehr deutlicher, unregelmäßig sechsseitiger Prismen, mit 2 flächiger Zuschärfung ihrer Enden krystallisiren. — Vom *chlorquecksilbersauren Calcium* scheint es zwei verschiedene Arten zu geben, ein saures von regelmäßig oktaëdrischer Form und ein anderes (neutrales) in rhomboëdrischer und in regelmäßigen sechs-

Kalium, sondern *Chlorkalium* die Base und man doch z. B. nicht schwefelsaures *Kalium* (*sulfate de potassium*) sondern schwefelsaures *Kali* (*sulfate de potasse*) sagt. Bei den schweren Metallen, deren Oxyde keine besonderen Namen führen, sagt man allerdings auch, der Kürze willen, schwefelsaures Kupfer, Eisen u. s. w. (*sulfate de cuivre, de fer etc.*), aber immer ist dies unbestimmt, streng genommen unrichtig; und wenn es schon in diesen Fällen Veranlassung geben kann zu Irrungen: so liegen solche im vorliegenden Falle noch näher. Wie sollte man z. B. Verbindungen des Sublimats mit Oxyden von denen mit Chloriden bei dieser Benennung von einander unterscheiden? Jedoch glaubte ich v. *Bonsdorff's* Ausdrücke streng beibehalten zu müssen. Schw.-Sdl.

seitigen Prismen. — Das *chlorquecksilber-saure Nickel* bildet regelmässige Tetraëder und die Salze vom *Yttrium* und *Cerium* Würfel; die von *Glucinium* und *Kobalt* schiefsen in rhomboïdalen Prismen an, und die vom *Baryum* und *Zink* in rhomboïdalen Tafeln. — Alle diese Salze lösen sich sehr leicht in Wasser; einige zerfliessen, ein grosser Theil derselben hält sich aber sehr gut an der Luft. Die bequemste Art sie darzustellen ist, das gepulverte Doppelt-Chlorinquecksilber in einer gesättigten Lösung des Chlorides, welches die Base des Salzes werden soll, aufzulösen und dann diese Flüssigkeit einer freiwilligen, oder auf anderen Wegen bewerkstelligten, Abdunstung zu überlassen. Es scheint, dass alle oben genannte Salze eine gewisse Menge Krystallisationswasser enthalten.

Auf analoge Weise habe ich das Doppelt-Chlorplatin, welches ich *Chlorplatinsäure* zu nennen vorschlage, mit einer grossen Menge von elektropositiven Chlormetallen verbunden. Das *chlorplatinsäure Kalium* und *Natrium* wenigstens waren schon früher bekannt, wengleich sie als *Doppelsalze* betrachtet wurden. Von den neuen Verbindungen dieser Art will ich nur die mit *Kupfer*, *Zink*, *Mangan* und *Eisen* anführen, weil diese sämtlich isomorph zu seyn scheinen, da sie alle in regelmässigen sechsseitigen Prismen (Dodecaëder) anschiesen. — Ebenso habe ich das Chlorpalladium mit mehreren Chloriden elektropositiver Metalle verbunden. Diese *chlorpalladium-saure* Salze sind sämtlich krystallisirbar; so schiefst z. B das *Mangansalz* in schwarzbraunen Würfeln an. — Endlich scheint alles darauf hinzudeuten, dass es auch *chlorstibiums-saure*, *chlorzinns-saure* u. s. w. Salz gebe

und ich habe mir vorgenommen, sowohl diese Salze zu untersuchen, als auch die Verbindungen des Chlors mit den übrigen Metallen und den einfachen nicht metallischen Körpern der Prüfung zu unterwerfen.

Nach dem so eben Angeführten schien es mir wahrscheinlich, daß das Iodin eine analoge Rolle spielen müsse. Wirklich löst sich auch das Doppelt-Iodin-Quecksilber, obgleich selbst im Wasser unlöslich, dennoch sehr leicht in wässerigen Lösungen von Iodiden elektropositiver Metalle auf, und bringt krystallisirbare Verbindungen hervor. *) So krystallisirt z. B. das *iodinquecksilbersaure Kalium* in schwefelgelben, an trockener Luft unveränderlichen Nadeln, und das *iodinquecksilbersaure Natrium* in gelben, rhomboëdralen Prismen, die in hohem Grade zerfließlich sind. Das *Zinksalz* ist gleichfalls zerfließlich und schieft in kleinen Rhomboëdern oder Prismen an, mit dreiflächig pyramidaler Zuspitzung. Das *Eisensalz* läßt sich nur durch Abdunstung in luftleeren Räumen darstellen; es liefert prismatische, bräunlichgelbe Krystalle, welche an der Luft sehr bald sich zersetzen.

Ist die *Flußsäure* eine Wasserstoffsäure, worauf

*) Der allgemein bekannte Umstand, daß die von Hydroiodinsäure und hydroiodinsäuren Salzen in Quecksilberlösungen gebildeten Niederschläge, nach Maßgabe des vorhandenen Ueberschusses der Fällungs- oder der zu fällenden Flüssigkeit, theilweise wieder verschwinden, (anderer analoger Erscheinungen nicht zu gedenken) findet in ähnlichen Verbindungen eine Erklärung; aber wie dies schon von *Liebig* S. 252. hervorgehoben wurde, gerade diese sind der Ansicht *Bonsdorff's* nicht eben günstig.

Schw. Sdl.

gegenwärtig alles hindeutet*), und haben folglich die Fluor-Silicium-, Fluor-Boron-, Fluor-Titan-, Fluor-Molybdän u. s. w. Säuren Verbindungen zweier Elemente zum Radicale: so scheint daraus hervorzugehen, daß alle Doppelsalze, welche das flusssäure Kali, Natron u. s. w. mit der genannten Flusssäuren bilden, in der That einfache Salze sind, in welchen die Kalium-, Natrium- u. s. w. Fluoride die Basen bilden; und man könnte diesen den Benennungen der Chlorin- und Iodinsalze analoge Namen geben, z. B. *fluorsiliciumsaures Kalium* (statt kieselflusssäures Kali), *fluorboronsaures Barium*, *fluortitansäures Natrium* u. s. w.

Zu der nämlichen Zeit, wo ich die Untersuchungen vornahm, deren Endzweck ich so eben zu zeigen versucht habe, war mir *Berzelius's* Arbeit über die Schwefelsalze noch unbekannt. Der berühmte schwedische Chemiker hatte die Güte, mir dieselbe zuzusenden, aber ich erhielt sie einige Monate zu spät. Sie kennen diese für die chemische Theorie so wichtige Abhandlung bereits durch *Fulg. Fresnel's* Uebersetzung, welche im laufenden Jahrgange der *Ann. de chimie etc.* (T. XXXII. S. 60 ff.) abgedruckt worden. Man sieht daraus daß *Berzelius* ein System aufgestellt hat, welches sich mit meinen Ansichten über die Chlorin-Iodin- und Fluorsalze nicht zu vertragen scheint. Es kann sehr wohl seyn, daß ich in Hinsicht auf meine Art diesen Gegenstand zu betrachten

*) In dieser Hinsicht verdient bemerkt zu werden, daß *Kuhlmann*, Professor der Chemie zu Lille, neuerdings die Erfahrung gemacht hat, daß der Flussspath durch wasserleere Schwefelsäure sich nicht zersetzen lasse. Diese ist eine neue Thatsache, welche die Ansicht rechtfertigt, daß der Flussspath als Fluor-Calcium zu betrachten sey. (*Ann. de chim. etc.* Febr. 1827. S. 198.) *Schw.-Sdl.*

mich getäuscht habe; indessen wage ich es doch, meine Meinung der Beurtheilung der Chemiker zu unterwerfen, möge diese auch ausfallen wie sie wolle. Ich werde meine Untersuchungen fortsetzen und nach ihrer Beendigung ausführlich mittheilen.

Abo, den 30 December 1826.

Anmerkung. Es wird gut seyn, hier einen kurzen Abriss des, von *Berzelius* aufgestellten, Systems zu geben, da dessen schon mehrmals Erwähnung geschahe und es sehr wahrscheinlich noch vielfach besprochen werden dürfte. Die Darstellung desselben bildet den ersten (theoretischen) Theil seiner wichtigen Abhandlung „über die Schwefelsalze,“ welche in den schwed. akad. Verhandl. 1825 und 1826 und daraus vollständig in *Poggendorf's Ann. B. VI. S. 4255 ff.*, auszugsweise in mehreren anderen in- und ausländischen Zeitschriften und von *Berzelius* selbst in seinem Jahresberichte VI. S. 184 ff. mitgetheilt worden ist. Die Mittheilung derselben in dieser Zeitschrift unterblieb, weil die Redaction so viel als immer möglich, aus Rücksicht auf den gröfseren Theil der Leser, gern Wiederholungen des von anderen geachteten Zeitschriften Mitgetheilten vermeidet, wenn nicht durch die Art der Auffassung und Zusammenstellung demselben ein neues und eigenthümliches Interesse gegeben werden kann. Da es ihr einzig um Beförderung der Wissenschaft zu thun ist: so ist auch die öffentliche Anerkennung und Berücksichtigung fremder Bestrebungen ihr eben so natürlich, als das Ignoriren derselben aus kleinen Nebenrücksichten ihr fremd ist. Dies beweisen die zahlreichen litterarischen Nachweisungen in dieser Zeitschrift, welche sicher bei dem Leser um so weniger Entschuldigung bedürfen, da man aus unbekanntem Gründen selbst in deutschen Zeitschriften hier und da einer, ihnen von jeher so fremdartigen und keinesweges nachahmungswürdigen, Sitte der meisten ausländischen Zeitschriften zu folgen anfängt, indem man die Quellen, aus welchen geschöpft wurde, verschweigt. Gerade im Gegentheil ist es aber in dieser Zeitschrift Grundsatz, bei Uebersetzungen und Auszügen nicht nur auf das Bestimmteste die Originalabhandlungen in ihren Quellen nachzuweisen, sondern dem Leser auch durch öffentliche Nennung des Uebersetzers und Bearbeiters ein Urtheil zu verschaffen, inwiefern die deutsche Bearbeitung Zutrauen verdiene oder nicht. Dies beiläufig.

Die früherhinsogenannten schwefelwasserstoffigen Schwefelalkalien eben sowohl, als die Verbindungen mehrerer Schwefelmetalle mit Alkalien waren längst bekannt, die Meinungen über ihre chemische Zusammensetzung aber getheilt, und manche Schwierigkeiten stellten sich einer befriedigenden und naturgemäßen Auffassung ihrer wahren chemischen Natur entgegen, bis *Berzelius* durch seine ausgezeichnete Untersuchung „über die Zusammensetzung der Schwefelalkalien“ (*Vet. acad. Handl.* 1821. S. 145. und dies. Jahrb. B. IV. S. 1 ff.) Licht auch in diesen Zweig chemischer Kenntnisse brachte. Hier war es, wo er jene Körper zuerst mit den Salzen parallelisirte, indem er sie als Zusammensetzungen von elektronegativen, den oxydirten Säuren entsprechenden, mit elektropositiven, den oxydirten Basen analogen, Schwefelverbindungen ansprach. „Es ist also wahrscheinlich,“ schloß der berühmte schwedische Naturforscher schon damals (a. a. O. S. 78.), „dass wir künftig eine, mit den Salzen analoge, Reihe von Schwefelmetallverbindungen kennen lernen werden.“ Das Studium dieser Verbindungen nun lieferte die Resultate, welche *Berzelius* in seiner Abhandlung „über die Schwefelsalze“ zusammengestellt hat, und es kann nach dem Angegebenen durchaus keine Dunkelheit Statt finden in Hinsicht auf diesen, den Unterschied dieser Verbindungen von den gewöhnlichen, oxydirten (Sauerstoff-) Salzen scharf bezeichnenden, Namen; denn offenbar vertritt, unter diesem Gesichtspuncte, der Schwefel in jenen Körpern ganz die Stelle des Sauerstoffs in diesen, und in beiden Verbindungsreihen waltet, wie *Berzelius* nachgewiesen, eine durchgreifende Analogie. Nun aber entstand natürlich die Frage: verhalten sich alle einfachen, namentlich elektronegativen, Körper dem Sauerstoff und Schwefel analog, d. h. bilden sie sämmtlich unter ähnlichen Verhältnissen Salze, oder nicht? Hier aber zeigt sich ein merkwürdig verschiedenes Verhalten. „Wenn sich z. B. Natrium mit Chlorin vereinigt,“ sagt *Berzelius* (im Jahresberichte VI. S. 185.), „so entsteht das charakteristischste aller Salze, das Kochsalz; wenn sich aber Natrium mit Sauerstoff verbindet, so entsteht kein Salz, sondern ein Körper, der erst in Verbindung mit einer Säure dem Kochsalze analoge Eigenschaften bekommt. Der Begriff, welcher mit dem Worte Salz verbunden werden soll, kann also nicht von der Zusammensetzung abgeleitet werden, weil das Salz im erstern Falle aus zwei einfachen Körpern und im letztern aus zwei Oxyden besteht. Der Begriff von dem, was ein Salz ist, muß folglich von der elektrisch-chemischen

Indifferenz hergenommen werden, die von den Chemikern von Alters her recht passend *Neutralität* genannt worden ist, und die durch die Vereinigung der Körper, ohne Rücksicht auf die Elemente, woraus die *neutrale* Verbindung besteht, hervorgebracht wird. Betrachten wir dann die für einfach angesehenen Körper, hinsichtlich der salzartigen Verbindungen, welche sie eingehen können, so finden wir, daß sie zuerst in elektro-negative und elektro-positive zerfallen, Die *ersteren* davon, die *elektro-negativen*, theilen sich in drei Klassen: 1. Die *erste* begreift Körper, welche, mit den elektro-positiven vereinigt, unmittelbar Salze hervorbringen, und die ich deshalb *Salzbilder* (*Corpora halogenia*) nenne, Diese sind: *Chlor, Iod, Fluor*. 2. Die *zweite* besteht aus solchen, welche mit den elektro-positiven Körpern *Salzbasen* und mit der dritten Abtheilung“ (soll vielleicht heißen mit allen drei Abtheilungen) „der elektro-negativen Säuren (wenn auch nicht immer saure, doch von einer der Säuren analogen Natur) bilden, die dann, unter sich vereinigt, Salze hervorbringen. Diese Körper nenne ich *Basen-* oder *Säurebilder*, oder der Kürze wegen bloß *Basenbilder* (*Corpora amphigenia*) und zu diesen gehören *Sauerstoff, Schwefel, Selen* und *Tellur*. 3. Die *dritte* besteht aus den übrigen Metalloïden und denjenigen elektro-negativen Metallen, welche mit der zweiten Abtheilung Säuren (und bisweilen auch sehr schwache Basen) bilden. — Die *elektro-positiven* Körper machen nur eine einzige Reihe aus, ungeachtet sie weit zahlreicher sind. Sie geben mit der ersten Klasse der negativen Salze „(*Haloidsalze*)“, mit der zweiten *Salzbasen* „(die sich mit Säuren zu *Amphidsalzen* verbinden)“ und mit der dritten *Legirungen* „(*Alliagen*)“. Wie benennen wir aber die Verbindungen, welche die elektro-negativen Körper derselben Klasse mit einander eingehen? und die von Körpern der ersten mit Körpern der dritten?

Man sieht, daß sowohl *Bonsdorff's*, als *Liebig's* und *Boullay's*, sowie mehrere schon früher bekannte Erfahrungen mit dieser Classification schwierig vereinbar zu seyn scheinen, dennoch werden dem berühmten schwedischen Chemiker noch manche Wege offen stehen, diese scheinbaren Widersprüche mit seinem Systeme auszugleichen, wie man leicht einsehen wird. Es ist dazu nämlich nur nöthig, eine scharfe Grenzlinie zwischen den einfachen und den *Doppel-Salzen* zu ziehen, was dem Schaffsinne eines *Berzelius* nicht schwer werden wird.

Wie es übrigens bei dieser Ansicht der Sache, möglich

sey, daß es Wasserstoffsäuren gebe, ist an und für sich klar — zugleich läßt sich aber auch schon im Voraus erwarten, daß zwischen denselben ein ähnlicher Unterschied Statt finden müsse, wie zwischen den Körpern, mit welchen sich der Wasserstoff zur Säure verbunden. Um nun diesen Unterschied recht klar einzusehen, muß jedoch vor allen Dingen die Frage entschieden werden: giebt es überhaupt wasserstoffsäure Salze oder nicht? „Dies kann“, sagt *Berzelius* (a. a. O. S. 186.) „nie auf dem Wege der Erfahrung geschehen. Verbindungen von Wasserstoffsäuren mit Salzbasen, die kein Krystallwasser aufnehmen, z. B. die von Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) mit Kali, schießen aus ihrer Auflösung als Chlormetalle an; diejenigen dagegen, welche Krystallwasser enthalten, können als wasserstoffsäure Salze betrachtet werden; sie gleichen aber vollkommen den Sauerstoffsalzen mit Krystallwasser, und wenn sie verwittern, so verlieren sie die Portion Wassers, welche sie zu wasserstoffsäuren Salzen macht, eben so leicht, wie das übrige. Gibt es dagegen keine wasserstoffsäuren Salze, sondern bildet der Wasserstoff im Augenblicke der Vereinigung mit dem Sauerstoff der Base Wasser, so werden alle Erklärungen der Erscheinungen leichter und begreiflicher. Dann findet z. B. bei der Auflösung von Chlorkalium in Wasser dasselbe Statt, als wenn sich Salpeter mit ungefähr gleicher Temperaturerniedrigung, darin auflöst. — Im entgegengesetzten Falle muß man beim Chlorkalium annehmen, daß sich das Kalium auf Kosten des Wassers oxydirt, daß sich das Chlor mit dem Wasserstoff verbindet, und daß diese doppelte Vereinigung der Bestandtheile des Wassers von einem Sinken der Temperatur begleitet ist, da wir im Gegentheil wissen, daß Kalium das Wasser mit Entwicklung von Wärme zersetzt, und das Chlor bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff Feuer hervorbringt. Ihre gegenseitige Vereinigung kann wohl ihre Energie vermindert haben, aber ist es wohl denkbar, daß zu gleicher Zeit Kalium auf Kosten des Wassers basificirt und Chlor gesäuert werde, und das Resultat davon ein starkes Sinken der Temperatur sey? Ist bei einer so vollständigen Neutralität, wie beim Chlorkalium, das Bestreben denkbar, bei der Auflösung das Wasser zu zersetzen?“

Jedoch scheint es, als dürfe hierbei die große Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff und des Chlorins zum Wasserstoff nicht übersehen werden. Eben so wenig wäre ja sonst einzusehen, wie ein vollkommen neutrales Salz von einem andern eben so vollkommen neutralen zersetzt werden könne; denn in der That, wenn wir die elektrisch

chemische Indifferenz einzig und allein als Kriterium eines Salzes ansehen dürften, so müßten wir das Wasser, was doch gewöhnlich als der am ausgezeichnetsten indifferente Körper angesehen wird, selbst als ein Salz betrachten. Was nun die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlorkaliums anlangt, so läßt sich allerdings darüber nicht eher entscheiden, als bis wir zu einer klareren Einsicht in die wahre Natur der Wärmeerscheinungen gelangt sind. Manches ließe sich jedoch für diese Temperaturerniedrigung bei Auflösung des Chlorkaliums und dessen gleichzeitiger Umwandlung in salzsaures Kali sagen, insbesondere wenn Rücksicht darauf genommen wird, wie verschieden die elektrochemische Thätigkeit bei dieser Vereinigung der respectiven Stoffe im Entbindungsmomente seyn müsse von der, welche Statt findet wenn sie unmittelbar und unter Mitwirkung ganz anderer die elektrochemische Thätigkeit modificirender Einflüsse (z. B. des Lichtes bei Verbindung des Chlorins mit dem Hydrogen) vor sich gehet.

Noch eine andere hieher gehörige Stelle findet sich in der Abhandlung über die Schwefelsalze selbst. (*Poggendorf's Annalen* B. VI. S. 428.) „Diejenigen“ sagt hier *Berzelius*, „welche dieses (die oben genannte Ansicht) nicht zugeben, müssen annehmen, die Lösung des Kochsalzes im Wasser enthalte einen Körper, hydrochlorsaures Natron, der zu einer andern Klasse von Verbindungen gehöre, als das feste Kochsalz, und in dieser Hinsicht sich mehr von dem letztern unterscheide, als z. B. Schwefeleisen vom Eisenvitriol, weil der Vitriol nur Schwefeleisen vereinigt mit Sauerstoff enthält, das hydrochlorsaure Natron aber neben dem Chlornatrium beides Sauerstoff und Wasserstoff enthalten müsse.“ Sollte aber nicht der differente Sauerstoff eine größere Umwandlung irgend einer Verbindung bei seinem Hinzutritt hervorbringen müssen, als dies geschehen kann bei dem gleichzeitigen Hinzutritt des Wasserstoffs, der doch durch seine relative elektropositive Eigenschaft immer die ausgezeichnet elektro-negative des Sauerstoffs beschränken und einen gewissen Zustand der Indifferenz herbeiführen muß, auch wenn beide Stoffe durch andere Kräfte gehindert würden, sich unmittelbar mit einander zu verbinden. Analoge Thatsachen im Kreise elektrischer Erscheinungen werden Jedem leicht beifallen.

Es würde hier nicht an seinem Platze seyn, specieller in diese Materie einzugehen. Alles was hier angeführt wurde sollte auch lediglich nur als wiederholter Beweis dienen für den oben angeführten Ausspruch des berühmten schwe-

dischen Chemikers: es lasse sich über diesen Gegenstand auf dem Wege der Erfahrung nicht entscheiden. Ehe wir aber zu der weitem Ausführung seiner Theorie zurückkehren, möge hier noch eine Bemerkung Geiger's stehen, die vielleicht bei weiterer Prüfung einiges Licht über den fraglichen Gegenstand verbreitet.

„Da keine Sauerstoffsäure und Sauerstoffbase“ (heißt es in seinem Handbuche der Pharmacie Bd. 1. S. 555.) „die wässerige Lösung des Cyanquecksilbers zerlegen, Wasserstoffsäuren sie aber sehr leicht zerlegen, so glaube ich, daß sich das Cyanquecksilber als solches in Wasser löst, und nicht durch die Elemente desselben in blausaures Quecksilberoxyd umgewandelt wird. Das nämliche gilt vom Chlorquecksilber“; (doch nicht in Beziehung auf die Basen) „und es sind die Iod-, Chlor- und Cyanmetalle, welche wenig Affinität zum Sauerstoff, aber große Affinität zum Chlor, Iod, Cyan haben, wie die edlen Metalle als solche in Wasser löslich, während die Verbindungen derjenigen Metalle mit Iod, Chlor und Cyan, welche zugleich große Affinität zum Sauerstoff haben, sich als hydroiodsaure, salzsaure und blausaure Salze im Wasser lösen. Die Reaction dieser Verbindungen auf die Elemente des Wassers giebt sich auch öfters durch bedeutende Temperaturerhöhung zu erkennen; wie Chlorcalcium und Wasser.“ —

„Man wird einwerfen“, fährt Berzelius fort, (Jahresbericht VI. 187.) „daß doch die Ammoniaksalze wasserstoffsaure Salze seyn müssen. Ich habe lange gezeigt, daß wenn man sich Chlor mit Ammonium oder Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak vereinigt denkt, das Resultat der quantitativen Zersetzung dasselbe bleibt, und daß es die Consequenz in unseren Schlüssen verlangt, daß wir den Salmiak als Chlorammonium betrachten. — Ohne daß dieser Punct als der wahrscheinliche ausgemacht war, würde die Lehre von den Schwefelsalzen ein Labyrinth bleiben, aus welchen man sich nur mit Schwierigkeit winden könnte, statt daß diese Salze nun vollkommen analog sind mit den Sauerstoffsalzen. — Was für die Chlorwasserstoffsäure ausgemacht ist, ist es zugleich für die Schwefelwasserstoffsäure, von der man annahm, sie könne sich in zwei Verhältnissen mit den Alkalien verbinden. Ich habe schon in der Abhandlung über die Schwefelalkalien zu zeigen gesucht, daß man bei den sogenannten Hydrothionalkalien die erste Verbindungsstufe am wahrscheinlichsten zu betrachten habe als Schwefelkalium KS^2 , aufgelöst in Wasser und die höhere als eine Verbindung von 1 At.

Schwefelkalium“ (Schwefelbase) „und 2 At. Schwefelwasserstoff“ (Schwefelwasserstoffsäure) „= $KS^2 + 2 H^2 S$.“ (also als schwefelwasserstoffsäures Schwefelkalium) „und habe eine Menge Gründe dafür angeführt.“ (*Vet. Acad. Handl.* 1821. S. 111. und in dies. Jahrb. B. IV. S. 27.) Gay-Lussac habe unlängst (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXX. [Sept. 1825.] S. 24.) übereinstimmende Ansichten ausgesprochen.

Man sieht hieraus leicht, welcher Unterschied zwischen den verschiedenen Wasserstoffsäuren obwaltet; aber es wird dennoch gut seyn, denselben noch einmal scharf hervorzuheben mit *Berzelius's* eigenen Worten. (*Poggendorf's Ann.* B. VI. S. 437.) „Man ist gewohnt,“ heist es hier, „die Säuren, welche der Sauerstoff mit Schwefel, Selen und Tellur bildet, als analog denen zu betrachten, welche jener mit Chlor, Iod und Fluor giebt; aber diese Analogie erstreckt sich fast nur auf die Zusammensetzung. Die letztgenannten Säuren zersetzen die Salzbasen und es entstehen Salze, da hingegen die ersteren, ohne daß daraus Salze entstehen, jene in eine Schwefel-, Selen- oder Tellurbase verwandeln, mit welcher von einigen wenigen der stärkeren Basen hernach der (Schwefel-)Wasserstoff sich zu einem Salze vereinigt.“ — — (S. 438.) „Wenn dagegen auf eine gleiche Weise die Wasserstoffsäure eines Salzbilders mit einem Haloïdsalze vereinigt wird, so ist es ein saures Salz, eben so sauer, als saures schwefelsaures Kali, z. B. saures flufssaures Kali, eisenhaltige Blausäure.“ (Man sieht demnach, daß *Berzelius* auch das Cyan zu den Salzbildern zählt.) „Hier ist eine scharfe und bestimmte Grenze zwischen den *Wasserstoffsäuren der Salzbilder* und den *Wasserstoffsäuren der Basenbilder*, die folglich zwei verschiedene Klassen ausmachen; die ersteren verbinden sich mit den Salzen, zu welchen sie Entstehung geben; dahingegen die letzteren als Säuren sich mit der Basis, die sie gebildet haben, vereinigen.“

„Es gehört,“ sagt nämlich *Berzelius* vorher an einer andern Stelle (*Poggendorf's Ann.* B. VI. S. 430.) „zu einer vollständigen Uebereinstimmung der Haloïdsalze mit den Amphidsalzen, daß sie sowohl basische, als saure Salze bilden können. Die basischen bestehen aus dem Oxyd eines elektro-positiven Metalles, verbunden mit dem Haloïdsalze desselben Metalles, aber stets so, daß das Oxydul mit dem Chlorur und das Oxyd mit dem Chlorid verbunden ist. Die Benennung basisch bezeichnet also richtig die Verbindung des Salzes mit einer Basis“ — — „Bis jetzt kennen wir nur Verbindungen von Oxyden und Haloïdsalzen; es ist aber nicht

unmöglich, daß wir künftig auch Verbindungen von Schwefelmetallen mit diesen entdecken werden. Aus einem gleichen Grunde sage ich z. B. saures Goldchlorid, saures Fluorkalium, wenn ein Haloïdsalz chemisch mit der Wasserstoffsäure eines Salzbilders verbunden ist.“ Es könnte uns zwar vorkommen, als herrsche hier keine vollkommene Analogie der Haloïdsalze mit den Amphidsalzen, da ganz heterogene Basen und Säuren mit den Haloïdsalzen in Verbindung treten, und Körper, die eigentlich gar nicht zu ihrer Mischung gehören (der Sauerstoff in dem einen und der Wasserstoff in dem andern Falle). Man sollte, könnte es scheinen, diese Verbindungen vielmehr für ganz eigenthümliche, der Analogie mit den Amphidsalzen gänzlich entbehrende, halten. Man dürfte vielleicht verleitet werden, zu glauben, daß durch Verbindung des elektro-positiven Metalles, der Base des Haloïdsalzes, mit dem Salzbilder, in verschiedenen Verhältnissen, auf eine ähnliche Weise saure, neutrale und basische Salze entstehen müßten, wie bei den Amphidsalzen durch Vereinigung der Base mit verschiedenen Verhältnismengen einer Säure; aber *Berzelius* hebt ausdrücklich hervor: (a. a. O. S. 428.) „Wenn dagegen ein elektro-positives Metall in mehreren Verhältnissen mit Chlor vereinigt wird, so sind die Verbindungen sämmtlich Salze.“ Diese verschiedenen Salze aber entsprechen, wie man bei genauerer Erwägung leicht findet, den Amphidsalzen mit verschiedenen Oxydations- u. s. w. Stufen der Basen.

Eine solche Umgestaltung der Lehre von den Salzen mußte natürlich auch eine neue Nomenklatur derselben herbei führen: „Die Nomenklatur für die Salze muß consequent seyn,“ sagt *Berzelius* (Jahresber. VI. S. 189.) „als aber die Nomenklatur für die Sauerstoffsalze gemacht wurde, hatte man keine Vorstellung von Haloïdsalzen, auf welche nun die Nomenklatur der Sauerstoffsalze nicht mit Leichtigkeit anwendbar ist. Für die Haloïdsalze gebrauche ich das Wort *Chlormetall*, als allgemeinen Namen, *Chlorur* für dasjenige, welches dem Oxydulsalze entspricht, *Chlorid* für das, welches dem Oxydsalz entspricht“ u. s. w. — „Es gehörte zu der strengsten Consequenz, den Amphidsalzen eine analoge Nomenklatur zu geben, weil man sie betrachten kann, als gebildet, nicht allein aus einer Basis und einer Säure, sondern ebenfalls gebildet aus einem elektro-positiven Metall und einem Salzbilder, der aus zwei elektro-negativen Körpern zusammengesetzt ist. Diese Erklärungsarten gehen mit einander parallel, beide können richtig seyn und sind es

auch wahrscheinlich; die letztere aber hat das gegen sich, daß der zusammengesetzte Salzbilder nur in höchst wenigen Fällen für sich darstellbar ist, während dagegen die Elemente der Amphidsalze, mit äußerst wenigen Ausnahmen, isolirt werden können.“ — — „Im Allgemeinen sind die Amphidsalze, hinsichtlich der Vereinigungsart und der Atomenzahl des Basenbilders, einander ähnlich; dadurch läßt sich das Princip für die Nomenklatur der Sauerstoffsalze durchgängig anwenden;“ (doch ist dies für die deutsche Sprache mit größeren Schwierigkeiten verknüpft, als für die schwedische) „wir werden z. B. die drei Schwefelungsstufen des Arseniks (welche alle drei, in Beziehung auf elektro-positive Schwefelmetalle, Säuren sind) Unterarsenichtschwefel, Arsenichtschwefel, Arsenikschwefel nennen (*Under-arsenik-svaflighet*, *Arsenik-svaflighet*, *Arsenik-svafsla*); ebenso beim Selen und Tellur. Die Basen nenne ich z. B. Schwefelkalium, Schwefelcalcium, und wenn sie dem Oxyd und Oxydul entsprechen, sage ich z. B. Schwefeleisen und Eisenschwefel, und, im Allgemeinen gesprochen, Schwefelbasis, Schwefelalkali. Die Benennung für die Salze ist dann z. B. arsenichtschwefeliges Schwefeleisen (analog arsenichtsäures Eisenoxydul) und arsenikschwefeliger Eisenschwefel (analog arseniksäures Eisenoxyd). Giebt ein Radical eine höhere Schwefelverbindung, wie z. B. Molybdän einen der Molybdänsäure entsprechenden Molybdänschwefel und dann noch ein höheres elektro-negatives Schwefelmetall giebt, so erhält dieses den Namen z. B. Molybdänüberschwefel (und molybdänüberschwefeliges Schwefelkalium).“ Die Amphidsalze bilden übrigens, wie man leicht einsieht, im Allgemeinen vier Reihen, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellursalze.

Die lateinische Nomenklatur ist nach ähnlichen Principien gebildet; doch will ich mich auf eine ausführlichere Darstellung derselben hier um so weniger einlassen, da ohnehin später sich Gelegenheit finden wird, darauf wieder zurückzukommen. Auch dürfte sie vielleicht noch manche Abänderung erfahren; denn da auch *Dumas*, in der hieran sich anschließenden Abhandlung, die Absicht ausspricht, eine natürliche Classification der einzelnen Körper aufzusuchen: so läßt sich erwarten, daß es den vereinten Bemühungen so ausgezeichnete und berühmte Naturforscher gelingen werde, die Schwierigkeiten zu besiegen, welche sich einer solchen Anordnung unbestreitbar entgegenstellen müssen. Schließlich sey noch erwähnt, daß *Guibourt* in den *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXXIII, S. 76, seine chemische Nomenklatur

mittheilte, die manche Analogie mit der von Berzelius aufgestellten zeigt. Schw.-Sdl.

2. Ueber einige Punkte der Atomen - Lehre,

VON

J. D u m a s.

(Aus den *Annales de Chimie et de Physique* Dec. 1826. S. 337.
übersetzt von Fr. W. Schweigger-Seidel.)

Seit der ersten Begründung der Atomen - Lehre haben die Resultate, welche aus dieser bewunderungswürdigen Auffassungsweise (*de cette admirable conception*) hervorgegangen, täglich neue Bedeutung erlangt *), und sind die Grundlagen aller chemischen

*) Der Leser sieht leicht, daß *Dumas* hier die Lehre von den bestimmten chemischen Verbindungs - Verhältnissen im Sinne hat, die Meßkunst chemischer Elemente, *Stöchiometrie*, wie der geistvolle Urheber „*dieser bewunderungswürdigen Auffassungsweise*“, *Richter*, selbst sie nannte. Denn daß diese Lehre durch das atomistische Gewand, welches, *Dalton* ihr umgeworfen, nicht gefördert, vielmehr verdunkelt und verwirrt worden sey (wovon in der nächsten Abhandlung eine Probe) ist jetzt endlich wohl als hinlänglich ausgemacht und völlig abgethan zu betrachten. Will man aber auch ganz von atomistischen Ansichten absehen, und das Wort „*Atom*“, der beliebten Kürze willen, nur als Kunstausdruck gebrauchen (was jedoch von *Dumas* hier nicht geschieht), so sieht man nicht ein, warum die *sinnvollen* Ausdrücke des Erfinders einer wichtigen Lehre mit *sinnlosen* (da wirklich in der Chemie nie und nirgends von Atomen im strengsten Sinne des Wortes die Rede seyn kann) verwechselt werden sollen, denen bloß mit einer, durch nichts zu rechtfertigenden, Willkührlichkeit eine scheinbare Bedeutung untergeschoben werden kann. Wo es sich um das Wahre handelt, sind *Richter's*, oder ähnliche im Sinne seiner Lehre gebildete, Ausdrücke stets passend, während (wie gleich in der nachfolgenden Abhandlung *Liebig's*) Fälle Statt finden, welche mit atomistischen Ansichten völlig unverträglich sind, und wo der Gebrauch des Wortes „*Atom*“ nur Absurditäten Thor und Thür

Untersuchungen geworden, welche nur einige Genauigkeit erfordern. Gleichwohl haben auch die neuesten Versuche, die absoluten Gewichte der Atome betreffend, lediglich Ergebnisse geliefert, welche zu schwankend sind, als daß sie für entscheidende geachtet werden könnten. Diese Unbestimmtheit rührte ohne Zweifel daher, daß man bei Untersuchungen dieser Art verschiedene Methoden befolgte, welche bisweilen zwar zu dem nämlichen Resultate führten, in mehreren Fällen aber sehr schwer mit einander vereinbar zu seyn scheinen. Der Zustand von Ungewißheit, in welchen man sich in dieser Hinsicht befindet, muß von jedem lebhaft gefühlt werden, welcher dem Studium der Chemie sich ergibt; denn der größte Theil der allgemeineren Betrachtungen, zu welchen man in neuerer Zeit sich erhoben, ist nur wahr unter gewissen gegebenen Bedingungen, und gewinnt einen ganz anderen Ausdruck, wenn man an die Stelle derjenigen Atomgewichte, auf welchen sie beruht, solche setzt, zu welchen man gelangte, indem man anderen Gesetzen Genüge zu leisten strebte.

öffnet. Schon aus Achtung gegen den, während seines Lebens nur allzu sehr verkannten, *Richter*, macht es sich diese Zeitschrift von jeher zur Pflicht, die von ihm, oder im Sinne seiner Lehre, gewählten Ausdrücke: „*Massentheile*; *Mischungsgewicht*, *chemisches Differential*“ u. s. w., dem Ausdrücke „*Atom*“ wo immer möglich vorzuziehen; wo es sich aber um seiner Lehre fremdartige, atomistische Ansichten handelt, wie in dieser Abhandlung, konnte dies freilich nicht geschehn. Jedoch eben die Unmöglichkeit einer solchen Vertauschung der Ausdrücke zeigt ganz deutlich, wo von grundlosen, durch nichts zu rechtfertigenden, der Chemie durchaus fremdartigen Hypothesen die Rede.

Schw. Sdl.

Ich habe mich entschlossen eine Reihe von Versuchen anzustellen, um das Atomgewicht einer großen Anzahl von Körpern aus ihrer Dichtigkeit im Gas- oder Dampfzustande zu bestimmen. Es bleibt in diesen Falle nur *eine* einzige Hypothese zu machen übrig, und alle Physiker sind in Bezug auf dieselbe mit einander einig. Sie besteht in der Annahme, daß in allen elastischen Flüssigkeiten, unter den nämlichen Bedingungen, gleiche Entfernung der Molecule von einander Statt finde, d. h. sie seyen in gleicher Anzahl vorhanden. *) Das Resultat, welches vor allen und ganz unmittelbar hervorgeht aus dieser Betrachtungsweise, hat *Ampère* bereits sehr gründlich und gelehrt abgehandelt; aber noch scheint es von keinem Chemiker in der Praxis geltend gemacht worden zu seyn, *Gay-Lussac* etwa ausgenommen. Es bestehet darin, die Molecule der einfachen Gase als noch weiterer Theilung fähig zu betrachten — eine Theilung, welche vor sich geht, im Augenblicke ihrer Vereinigung mit anderen, und welche verschieden ausfällt, nach der Natur der hieraus hervorgehenden Verbindung. **) Wenn gleich man diese Folgerung noch nicht all-

*) Diefs ist allerdings eine *Hypothese*, die man aufstellen kann, um zu sehen, was damit gewonnen wird, die aber an sich durch nichts zu erweisen oder auch nur wahrscheinlich zu machen ist. *Schw. Sdl.*

**) Diese fernere Theilbarkeit der kleinsten Körpertheilchen hat den von atomistischen Ansichten ausgehenden Bearbeitern der Stöchiometrie von jeher Schwierigkeit gemacht, und sie waren genöthigt, den hieran sich knüpfenden, offenen Absurditäten auf anderen Wegen auszuweichen. Doch gelingt diefs nicht immer, worauf auch *Liebig* in seiner nächfolgenden interessanten Abhandlung aufmerksam macht. Im mathematischen Sinne der *Richter'schen* Lehre, und bei dem Gebrauche der Ausdrücke *Maßen-*

gemein zugestanden hat, so ist es doch unmöglich ihr auszuweichen, wenn die vorerwähnte Muthmaßung über die Constitution gasförmiger Körper als der Wahrheit entsprechend angesehen wird. Betrachten wir unsere Aufgabe von diesem Gesichtspunkte aus, so wird man bald gewahr, daß die Bestimmung der wirklichen Atome aus den Gasen oder Dämpfen, bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft, unübersteigliche Hindernisse darbietet. In der That, wenn die Molecule eines einfachen Körpers auch bei seinem Uebergange in den gasförmigen Zustand noch in gewisser, bestimmter Anzahl gruppiert bleiben, so können wir diese Körper leicht in den Zuständen mit einander vergleichen, in welchen sie die nämliche Zahl solcher Atomgruppen enthalten; aber es ist uns vor der Hand unmöglich, Gewißheit zu erlangen über die Anzahl der elementaren Molecule, welche in diese einzelnen Gruppen eingehen.

Wenn wir aber für den Augenblick auch Verzicht leisten müssen auf eine Entscheidung dieser Art, so gewährt es dennoch großes Interesse auf eine genaue Weise die Dichtigkeit des Dampfes der einfachen und zusammengesetzten Körper auszumitteln, insoweit ihre Natur diels gestattet. Es ist diels in der That das einzige Verfahren, vermittelst dessen wir zur Einsicht gelangen können in die wahre Zusammensetzung der Körper. Es ist zugleich das einzige, welches der Wissenschaft Resultate zu liefern im Stande ist, welche geeignet seyn dürften, alle Fragen

theil,“ „Differential,“ „Mischungsgewicht“ kann aber von einer solchen Schwierigkeit gar nicht die Rede seyn und alle Absurdität verschwindet, Schw. - Sdl.

aufzuhellen, in Beziehung sowohl auf die Anordnung der Körpermoleculen im Augenblick ihrer Verbindung, als auch auf die allgemeinen Eigenschaften der Moleculen selbst.

In dem von *Berzelius* angenommenen Systeme ist für die Erklärung der Entstehung zusammengesetzter Körper ein allgemeiner Plan befolgt worden, welcher darin bestehet, daß man die Atome derselben, als durch die Vereinigung der einfachen Körper in stets ganzen Zahlen gebildet, angenommen hat. So entsteht nach diesem Systeme das Wasser aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, die Salzsäure aus 1 At. Chlorin und 1 At. Wasserstoff, während man in Folge richtiger Ueberstimmung mit den über die Constitution der Gase oben ausgesprochenen Ideen, die Zusammensetzung des Wassers ausdrücken mußte durch 1 At. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, der Salzsäure durch $\frac{1}{2}$ At. Chlorin und $\frac{1}{2}$ At. Wasserstoff. Die Formel eines zusammengesetzten Körpers sollte daher stets das angeben, was in einem Volum desselben enthalten ist, indem man seinen gasförmigen Zustande dabei zu Grunde legt.

Man muß bekennen, daß die Kenntnisse, welche wir in dieser Hinsicht besitzen, die Anwendung dieses Gesetzes sehr schwierig machen. Wir haben bis jetzt nur von vier einfachen Körpern Bestimmungen ihrer Dichtigkeit auf directem Wege; dieß gestattet uns nicht wohl zu allgemeinen Gesetzen in Hinsicht auf die Art der Theilung zu gelangen, welche ihre Moleculen erleiden, wenn sie Verbindungen eingehen. Fast eben so arm ist die Wissenschaft an Resultaten in Beziehung auf die zusammengesetzten Körper.

Die Arbeit, welche ich unternommen habe, hat zum Zweck alle Ergebnisse dieser Art, welche nur irgend zu erlangen sind, zu sammeln, und die Gesetze aufzusuchen, welche die Anordnung der Molecule in den Gasen oder Dämpfen regeln. Bevor ich mir irgend eine allgemeine Schlussfolgerung über diesen Gegenstand erlaubte, wollte ich alle Resultate, welche ich erhalten konnte, zusammenstellen; aber in mehr als einem Falle stiefs ich auf Schwierigkeiten von so besonderer Art, dafs ich mich entschliessen mußte, die analytischen Data von Neuem zu prüfen, und demzufolge die Thatsachen, welche ich beobachtete, nach und nach zu publiciren. Das Ineinandergreifen der Ideen und die Nothwendigkeit, die fraglichen Gegenstände von verschiedenen Seiten zu studiren, würde mich nothwendig zu einer Arbeit von zu langer Dauer führen, als dafs ich deren völlige Beendigung abwarten könnte, ohne von einer Zeit zur andern, auf authentische Weise, die Periode zu bezeichnen, aus welcher die Hauptresultate derselben herühren.

Aufser dem Hauptzwecke dieser Versuchsreihe, positive Kenntnisse an die Stelle der willkürlichen Angaben zu setzen, auf welche die Atomenlehre fast durchaus sich stützt, habe ich noch einen andern nicht minder wichtigen vor Augen — die natürliche Classification der einfachen Stoffe nämlich. Unter natürlicher Classification verstehe ich eine Anordnung nach Gruppen, welche sich auf so durchgreifend charakteristische Kennzeichen stützt, dafs die sämtlichen secundären Eigenschaften daraus sich ableiten lassen.

Solche Kennzeichen sind die verschiedenen Arten der Verbindungen des Körpers, seine Wärmecapacität und das Volumen eines Atoms desselben im festen Zustande. Dieses letztere, auf welches ich bald die Aufmerksamkeit der Akademie zu ziehen gedenke, scheint mir insofern von der größten Wichtigkeit, als es den wahren Grund des Isomorphismus offenbart und in den Stand setzt, denselben in Fällen vorauszusehen, wo er noch nicht beobachtet wurde.

Ich hoffe solchergestalt, durch die Vereinigung aller Resultate, welche der Stand der Wissenschaft zu erreichen gestattet, dahin zu gelangen, daß die Hauptpunkte der atomistischen Theorie aufgeklärt und die Grundpfeiler zu einer wahrhaft natürlichen Classification (in dem Sinne, welchen man in der Zoologie und Botanik an dieses Wort knüpft) dadurch werden gelegt werden. Die Gruppen, welche ich zu bilden suche, sollen die Körper, deren Moleculc ähnliche Eigenschaften besitzen, nebeneinander reihen, und werden das Studium ebenso sehr erleichtern, als sie zu gleicher Zeit die Analogien andeuten, welche geeignet sind auf eine sichere Weise zur Entdeckung neuer Zusammensetzungen zu führen.

Ehe ich in den Gegenstand der Untersuchung selbst eingehe, wird es zweckmäfsig seyn, die Verfahrungsweisen, deren ich mich bediente, im Allgemeinen kennen zu lehren. Wo es immer möglich bestimmte ich die Dichtigkeit der Gase auf bekannten Wegen und durch die gewöhnlichen Hülfsmittel; da ich aber nicht oft Gelegenheit hatte reine Gase zu wägen, so habe ich Sorge getragen, bei jedem beson-

deren Falle die Vorsichtsmafsregeln anzugeben, welche ich zu nehmen genöthigt war. Was die Dämpfe anlangt, so habe ich bisweilen den bekannten Apparat *Gay-Lussac's* in Anwendung gesetzt, bisweilen aber schlug ich einen einfachern Weg ein, den ich gröfser Genauigkeit fähig erachte. Ich wurde gezwungen, ein, von dem Verfahren, welches *Gay-Lussac* und *Despretz* angegeben, verschiedenes aufzusuchen, durch die Nothwendigkeit, in welcher ich mich befand, den Dampf solcher Körper zu wägen, welche das Quecksilber angreifen. Nach mehreren Versuchen blieb ich bei folgender Verfahungsweise stehen, welche ihrer Einfachheit wegen, in den chemischen Laboratorien sicherlich allgemeine Anwendung finden wird. Sie läfst sich übrigens bei allen Körpern anwenden, welche in einer niedrigern Temperatur, als diejenige in welcher das Glas sich zu erweichen anfängt, ihren Siedpunct erreichen.

Im Allgemeinen bestehet sie darin, dafs man einen Ballon von bekannter Capacität unter dem Drucke der Atmosphäre und bei einer bestimmten Temperatur, die nothwendig den Siedpunct des Körpers, über welchen man Versuche anstellen will, übersteigen mufs, mit dessen Dampfe füllt. Diese Bedingungen werden erreicht, wenn man in einen Ballon, mit zu einer engen Röhre ausgezogenem Halse, einen Ueberschufs jener Substanz einbringt und die Temperatur bis zu einem dem Zwecke entsprechenden Grade erhöht. Will man den Versuch beendigen, so wird mittelst eines Löthrohes die Spitze des Halses zugeschmolzen, die Temperatur des Ballons und der Druck der Atmosphäre wird angemerkt, und hierauf bestimmt

man das Gewicht des im Gefäße übrig gebliebenen Stoffes und das Volumen des Ballons selbst. Diese Data reichen aus, um zu dem gesuchten Resultate zu gelangen.

Die einzige Bedingung, welche schwierig zu erfüllen, ist die Gleichmäßigkeit der Temperatur und die genaue Bestimmung derselben. Diese erreicht man jedoch, wenn man den Ballon entweder in ein Bad von siedendem Wasser oder von Schwefelsäure oder endlich von *d'Arcet's* leichtflüssigem Metallgemisch stellt. Im ersten Falle ist die Temperatur bestimmt, im zweiten kann man sich des Quecksilberthermometers bedienen, im dritten aber muß man vom Luftthermometer Gebrauch machen.

In der Ueberzeugung, daß dieses Verfahren häufige Anwendung finden werde, glaube ich in ein genaueres Detail der verschiedenen Abänderungen, dessen es fähig ist, und der Art, wie die Resultate daraus zu berechnen sind, eingehen zu müssen. Ich wende drei verschiedene Apparate an: den ersten für die Temperaturen von 150° — 200° C.; den zweiten für solche, die nicht über 150° steigen; den dritten für solche, welche bis zum beginnenden Rothglühen gehen.

Im erstern Falle (Taf. III. Fig. 3) bringt man an den untern Theil des Ballons eine Bleimasse (P) an, vermittelt eines Bleistreifs (L), der entweder durch einen Platinadrath oder einen andern Bleistreif an den Hals des Ballons befestigt wird. So belastet setzt man den Ballon in eine Glasglocke, welche in dem, in einem eisernen Becken befindlichen, Sandbade (S.S) stehet. Diese Glasglocke wird bis auf zwei Zoll

von ihrem Rande (*RR*) mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, dann mit einer Kupferplatte (*II*) zugedeckt, in welche zuvor ein kleines Loch gebohrt worden, um den Hals des Ballons hindurch zu lassen, und zwei andere gröfsere, zum Einsenken der Thermometer. Um die Spitze des Ballonhalses legt man einige glühende Kohlen (*CC*) herum, welche die Verdichtung der in Ueberschufs hineingebrachten Substanz an dieser Stelle verhindern. Nach diesen Vorrichtungen zündet man das Feuer im Ofen an und steigert die Temperatur ziemlich rasch bis $10-12^{\circ}$ unter den Siedepunct der im Ballon befindlichen Substanz. Aber nun tritt der Zeitpunct ein, wo man das Feuer mäfsigen mufs, damit die Dämpfe, welche von dem Ueberschusse des angewandten Körpers herühren, nicht zu heftig herausströmen. So steigert man nun die Temperatur nach und nach bis auf $30-40^{\circ}$ über den Siedpunct dieses Körpers, und ist der Punct ziemlich erreicht, auf welchem man stehen bleiben will, so verschliesst man die Züge des Ofens, läfst die Temperatur sich ins Gleichgewicht setzen und schmelzt die Spitze des Ballons mit dem Löthrohre zu. Man merkt die Temperatur des Bades und den Druck der Atmosphäre an. Nach dem Erkalten des Apparates wägt man den Ballon, wodurch man das Gewicht des Dampfes erhält; dann bricht man unter Wasser oder Quecksilber seine Spitze ab und misst die Luft, wenn deren darin geblieben war, um sie mit in Rechnung zu bringen. Hierauf wird der Ballon mit destillirtem Wasser gefüllt und wiederum gewogen, um seine Capacität kennen zu lernen; endlich wägt man ihn zum drittenmale, mit

trockener Luft angefüllt. Nun ist der Versuch beendigt, denn man hat jetzt alle nöthigen Angaben, um Volum und Gewicht des Dampfes bei einer gegebenen Temperatur zu bestimmen.

Braucht man eine Temperatur unter 150° C., so kann man den Apparat auf eine Weise abändern, welche dessen Anwendung fördernder und bequemer macht. Zu dem Ende ersetzt man den Blei-Ballast durch einen mit Quecksilber gefüllten Becher (*M* Taf. III. Fig. 4.). Zwei oder drei Bleistreifen (*LL*), welche durch Platinadrähte an den Hals des Ballons und an den umgebogenen Rand des Bechers befestigt werden, dienen dazu den Apparat in seiner Lage zu fixiren. Um die Temperatur in demselben zu erhöhen, setzt man ihn in ein eisernes, Quecksilber (*MM*) enthaltendes Becken, und umgibt ihn mit einem Muffe, der bis auf zwei Zoll von seinem Rande (*EE*) mit reinem Wasser oder mit Schwefelsäure angefüllt wird, die mit einer, der Temperatur, welche man erlangen will, entsprechenden, Menge Wasser verdünnt worden. Um das Wanken des Muffes zu verhüten, legt man auf seinen obern Rand ein durchbohrtes Brett (*PP*); der innere Durchmesser des darin befindlichen Loches ist von gleicher Größe wie der des Muffes selbst, folglich ist es weiter als der Glasapparat. Ueberdies ist das Brett mit einigen Eisen- oder Bleistangen (*BB*) beschwert, welche dem Apparate vollkommene Festigkeit geben. Endlich paßt man auf die Oeffnung des Brettes eine durchbohrte Bleiplatte (*SS*), der Kupferplatte im vorigen Apparate ähnlich; gleichfalls, um einige glühende Kohlen (*CC*) darauf legen zu können. Uebrigens

wird der Versuch auf die nämliche Weise und mit denselben Vorsichtsmafsregeln angestellt.

Dieser letztere Apparat wird viel schneller heifs, man kann besser in den innern Raum des Ballons hineinsehen, der Glascylinder ist dem Zerbrechen nicht so leicht ausgesetzt; aber man kann, der Anwendung des Quecksilbers wegen, die Temperatur nicht wohl über 150° C. steigern. Da das Metallbad immer eine höhere Temperatur besitzt, als die Flüssigkeit, so verdampft (an den Stellen O O) leicht eine sehr beträchtliche Menge des Metalls, dessen gefährliche Wirkungen schwer zu verhüten sind. Ueberdies würde das Quecksilber durch eine Säure von solcher Concentration, dafs sie fähig wäre, ohne zu sieden, eine höhere Temperatur auszuhalten, stark angegriffen werden. Bei einer Temperatur über 150° mufs man daher zum ersten Apparate seine Zuflucht nehmen. Der Versuch geht viel langsamer von Stattem, er erfordert gröfsere Sorgfalt beim Erhitzen, aber er ist wenigstens gefahrlos; denn wenn auch die Glocke zerspränge, so würde man, da sie von allen Seiten unterstützt ist, immer Zeit genug haben, sich zu entfernen, bevor die Säure sich in das Sandbad ergossen haben würde.

Die Anwendung des Oels habe ich bei diesen Versuchen ganz vermieden. Bei höherer Temperatur schwärzt sich dieses nämlich im Contact mit dem Quecksilber, und man kann nicht mehr in das Innere des Ballons sehen. Ueberdies sind die Dämpfe desselben äufserst lästig, sowohl ihres nachtheiligen Einflusses auf die Gesundheit wegen, als auch der Leichtigkeit mit welcher sie sich entzünden. End-

lich sind nach wenigen Versuchen alle Apparate dermaßen beschmutzt, daß man sie nur mit vieler Mühe und Widerwillen handhabt. Ich bin überzeugt, daß jedermann, welcher Versuche dieser Art anstellen will, finden wird, daß die Schwefelsäure unter allen übrigen Flüssigkeiten die wenigsten Uebelstände darbietet.

Um eine bestimmte Idee von der Anwendung dieses ersten Apparats zu geben, will'ich die Ergebnisse eines über den Iodindampf angestellten Versuches hier anführen.

Iodin. Die Untersuchungen *Gay-Lussac's* über das Iodin haben so vollständige und genaue Ergebnisse geliefert, daß keine Ungewißheit über das Verhalten dieses Körpers übrig geblieben ist. Die Dichtigkeit seines Dampfes auf directem Wege bestimmen zu wollen, war daher eine überflüssige Arbeit; aber ich hatte mehrere Gründe, weshalb ich sie unternahm: *erstens*, um an die Stelle einer, in der That sehr wahrscheinlichen, Hypothese ein positives Ergebnis zu setzen; und *zweitens*, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, deren ich mich bediente. Ich glaube in eine nähere Auseinandersetzung der Art und Weise eingehen zu müssen, wie ich einen solchen Versuch anstellte, den man als einen ziemlich feinen betrachten kann. Ich nahm Iodin, welches über Chlorcalcium abdestillirt worden war; es bestand aus sehr schönen 8—10 Lin. langen Krystallen. Dieses brachte ich in einen gläsernen Ballon, dessen Hals ich an der Lampe dergestalt auszog, daß seine Oeffnung ungefähr einen Millimeter im Durchmesser behielt. Der Ballon wurde hierauf in ein Schwefel-

säure-Bad gestellt, welchem, ohne ins Sieden zu gerathen, eine Temperatur von 200° C. ertheilt werden konnte. Der Iodindampf entwickelte sich allmählig, und erst bei 175° C. drohete der ausgezogene Theil des Halses sich zu verstopfen. Unterhalb dieses Punctes zerstreueten sich die Iodintheilchen, welche an dieser Stelle sich niederschlugen, schnell in die umgebende Luft, so dafs dieser Theil des Gefäßes immer frei blieb. Von jenem Zeitpuncte an wurde daher die Spitze des Ballonhalses mittelst einer glühenden Kohle erhitzt, welche man um dieselbe herumführte. Allmählig wurde die Temperatur bis auf 185° C. erhöht; mehr als eine Stunde war dazu nöthig, um dieselbe von $175—185^{\circ}$ zu steigern, und der Versuch wurde erst beendigt, als man ferner kein Tröpfchen von liquidem Iodin an den Wänden des Ballons mehr bemerkte. Im Anfange des Versuchs hatte der Iodindampf eine violette Farbe, aber gegen das Ende wurde diese so dunkel, dafs weder das Tageslicht, noch die Flamme einer Lampe durch den Ballon hindurch schien, obgleich dieser nur 4—5 Zoll im Durchmesser hielt. An den Rändern war die Färbung blau, bei reflectirtem Lichte erschien sie vollkommen schwarz. Die Mündung des Ballons wurde bei 185° C. zugeschmolzen; nach dem Erkalten wurde er gewogen, unter Wasser geöffnet und die darin zurück gebliebene Luft aufgefangen. Hierauf wurde der Ballon mit Kali ausgewaschen, um das Iodin gänzlich zu entfernen; dann mit destillirtem Wasser angefüllt und von Neuem gewogen. Zuletzt wurde die Luft ausgepumpt, das Gefäß im Vacuum getrocknet (was man, durch Erwärmung beschleu-

nigte) mit trockener Luft gefällt und zum drittenmale gewogen. Folgendes sind die Ergebnisse eines mit der größten Sorgfalt geleiteten Versuchs. *)

107^{gr.},532 wog der mit trockener Luft

angefüllte Ballon bei 24° C. T. u. 0m,757 B. . . . p

110 ,025 mit Dampf und Luft bei 185 „ 0 ,757 . . . p'

0^l ,066 dem Dampfe beigemengter Luft, über Wasser

gemessen bei „ 22 „ 0 ,757

664^{gr.},550 wog der mit Wasser ange-

füllte Ballon bei „ 22 P'

woraus man erhält 11^{gr.},323 für das Gewicht eines Liters Iodindampf und 8,716 für die Dichtigkeit dieses Dampfes.

Geht man von der durch *Gay-Lussac* beobachteten Dichtigkeit der Hydroiodinsäure aus, nämlich 4,4288: so würde man 8,7879 erhalten; während

*) Durch die Formel $P - p + (P - p) \delta$ (wo δ das Verhältniß der Dichtigkeit des Wassers und der Luft, unter den bei dem Versuche obwaltenden Umständen, ausdrückt) gelangt man zu einer hinreichend sich annähernden Bestimmung der Capacität des Ballons. Man berechnet hierauf das Gewicht p'' für das Volum der Luft, welches er faßt, und erhält dann $p' + p'' - p$ für das Gewicht des Gemenges von Dampf und Luft. Auf der andern Seite wird das Volum dieses Gemenges in Hinsicht auf Temperatur, Druck und Ausdehnung des Glases corrigirt und auf 0° Temperatur und 0,76 Barometerhöhe reducirt. Es bleibt bei diesen Ergebnissen nur übrig, die im Ballon zurückgebliebene Luft in Betracht zu ziehen. Zu dem Ende reducirt man das Volum derselben auf 0° und 0,76, mit der gehörigen Correction für den Wasserdampf, und zieht es von dem Volum des Gemenges ab; ebenso macht man es mit ihrem Gewicht, und nun bleiben das Volum und Gewicht des reinen Dampfes als endliche Werthe zurück. — Diese Art der Berechnung ist ein wenig lang, aber sie ist leicht. Ich zweifle, daß sie sich werde abkürzen lassen, der veränderlichen Correctionen wegen, welche jedes dieser Ergebnisse erfordert.

die Berechnung der Dichtigkeit aus dem durch die Versuche desselben Gelehrten bestimmten Atomgewichte = 781,05 nur 8,61118 giebt. Berechnet man das Atomgewicht aus der Dichtigkeit, welche ich auf directem Wege gefunden, so würde sich dafür 790,4 ergeben. *) Ich gebe diese Werthe nur an, um die Aufmerksamkeit hierauf richten und die Grenzen zu zeigen, innerhalb deren der Irrthum liegen würde, wenn man diesen verschiedenen Methoden gleiches Zutrauen schenken wollte. Jedoch dünkt es mich sehr wahrscheinlich, daß die gewöhnlichen chemischen Verfahrungsweisen einer größeren Genauigkeit fähig sind, als Versuche von der Gattung, wie ich sie hier mittheile. Ich werde daher die Folgerungen aus meinem Resultate nicht weiter ausdehnen, als dies geschehen darf, und will es lediglich als eine einfache Bestätigung von *Gay-Lussac's* Ansichten über die Verbindungen des Iodins betrachten.

Die Gattung von Apparaten, und die Methode mit denselben zu verfahren, von welcher ich so eben gesprochen, sind offenbar bei allen Körpern anwendbar, deren Siedpunct bei einer niedrigeren Temperatur eintritt, als diejenige, in welcher das Glas sich zu erweichen beginnt. Nur muß man, um einen gleichförmigen höheren Temperaturgrad als den Siedpunct

*) *Berzelius* folgt in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs der Chemie (vgl. auch *Poggendorf's* Ann. B. VIII. S. 17.) den Bestimmungen *Gay-Lussac's*. *Thomson* (in seinem *attempt etc.* Vol. I. S. 70.) berechnet das Atomgewicht aus dem Iodin-Kalium und (S. 91.) aus dem Iodin-Zink auf 15,5, Sauerstoff = 1; das spec. Gew. des Iodindampfes aus der durch Quecksilber zersetzten Hydroiodinsäure auf 8,6111. *Schw. Sdl.*

der Schwefelsäure und des Oels zu erlangen, ein geeignetes Metallbad an ihrer Statt in Anwendung setzen. Einen solchen Vorschub leistet das leicht flüssige Metallgemisch *Darcel's*, dessen ich bei mehreren Gelegenheiten mit so vielem Vortheil und so großer Leichtigkeit mich bedient habe, wie ich es bei weitem nicht gehofft hätte.

Der Apparat, welchen ich hierbei anwandte, bestehet aus einem, zur Aufnahme des Metallgemisches und des Ballons bestimmten, gusseisernen Becken (Taf. III. Fig. 5); eine U förmig gekrümmte Eisenstange, auf deren unterem Theile, in der Mitte, ein kleiner Ring befestigt worden, dient zur Unterstützung des Ballons und der Thermometer. Diese Stange ist mittelst mehrfacher Drahtschlingen fest an die Henkel des Beckens geknüpft; der Ballon *b* ist durch einige Drahtfäden an dem untern Theile der Eisenstange befestigt, und die Luftthermometer *tt* auf gleiche Weise an deren emporsteigenden Arme fest gebunden. Das Becken wird auf dem Ofen entweder von einer durchbohrten Eisenplatte fest gehalten, oder von zwei Eisenstangen, welche durch die Henkel des Beckens hindurch gesteckt werden.

Die Art und Weise die Versuche damit anstellen ist folgende. Ist der Apparat zurecht gestellt, so bringt man Stücke des leichtflüssigen Metallgemisches in das Becken und erhitzt diese bis zum Schmelzen. Nun kann man das Gefäß mit dem geschmolzenem Metallgemisch anfüllen, ohne Furcht vor dem Zersprengen der Glasapparate, insbesondere, wenn man Sorge getragen hat, das Metallgemisch nach und nach hinein zu gießen, Ist das Becken hinlänglich weit

damit erfüllt, so steigert man die Temperatur. Bald kommt die Substanz ins Kochen, und ein mehr oder weniger rascher Strom von Dampf wird ausgestoßen. Dafs der ganze Ueberschufs des Stoffs herausgetrieben worden, giebt sich zu erkennen, wenn der Dampf, welcher anfangs bis auf 3—4 Fufs mit lebhaftem Gezisch aus dem Apparat emporgeworfen wurde, nun, ungeachtet der fortwährend erhöhten Temperatur, dennoch blofs einen 1—2 Lin. langen Stral bildet, der ohne Geräusch entweicht. Gewöhnlich lasse ich so die Temperatur noch 15—20 Minuten lang steigen, dann schmelze ich die Thermometer und den Ballon mit dem Löthrobre zu und entferne das Feuer. Man kann die Temperatur bis zum anfangenden Rothglühn treiben; die Form der Apparate bleibt hierbei unverändert. Wenn das Bad bis auf 100—120° C. abgekühlt ist, so schütte ich das Metallgemisch in ein anderes Becken; auf dem Glasapparate bleibt hierbei eine dünne Schicht desselben hängen, welche deren Abkühlung gleichförmiger macht und ihr Zerspringen verhütet. Lassen sich die Apparate endlich handhaben, so kann man sie leicht durch Abschaben von diesem Ueberzuge befreien, und man vollendet das Säubern derselben nachher durch Anwendung von Quecksilber, welches die kleinen Metalltheilchen, die der mechanischen Operation etwa entgingen, auflöst.

Die Wägungen und die Berechnung sind übrigens die nämlichen, wie bei den vorigen Versuchen, bis auf die erst vorzunehmende Bestimmung der durch die Luftthermometer angezeigten Temperatur. *) Ich

*) Diese erlangt man vermittelst folgender Formel:

will hier sogleich noch ein Beispiel anführen, um zu zeigen, welchen Grad von Zutrauen diese Methode verdiene. Ich werde den Dampf des Quecksilbers dazu wählen.

Quecksilber. Unter der kleinen Anzahl einfacher Körper, welche fähig sind Gasgestalt anzunehmen, ist das Quecksilber einer von denen, auf welchen ich das größte Gewicht gelegt habe. Bei seinem häufigen Gebrauche zu physikalischen und chemischen Versuchen, dürfte ohne Zweifel die genaue Kenntniß der Dichtigkeit seines Dampfes sehr oft von Nutzen seyn. Um diese zu bestimmen, stellte ich mir selbst vollkommen reines Quecksilber dar und brachte 40 Gramme davon, welche zuvor einige Augenblicke lang zum Sieden erhitzt worden waren, in einen Balloon mit ausgezogenem Halse, der in das leicht flüssige Metall-Bad gestellt wurde. Die Temperatur ward ganz allmählig erhöht; als aber das Quecksilber seinen Siedpunct erreichte; so brachte, dieser Vorsicht ungeachtet, der Dampf, welcher aus der Mündung

$$t = \frac{V}{V'} - 1$$

0,00875

welche eine erste Annäherung für die Temperatur t giebt, indem V das Totalvolum des Thermometers, V' das beim Zuschmelzen in dem Thermometer zurückgebliebene Luftvolum bei 0° ausdrückt. Um die Temperatur genauer zu bestimmen, muß aus dem gefundenen Werthe t die Correction des Volums V , hinsichtlich der Ausdehnung des Glases, abgeleitet und dieser neue Werth V'' in der Formel aufgenommen werden. Dies giebt

$$t = \frac{V''}{V''} - 1$$

0,00875

Die Temperatur t' ist alsdann eine hinreichend sich annähernde.

des Ballonhalses ausströmte, einen Stral von solcher Länge und zugleich ein so starkes Gezisch hervor, dafs ich fürchtete der Versuch werde mit einer Explosion sich enden. Indessen liefs doch diese Entwicklung nach ungefähr halbstündiger Dauer fast plötzlich nach. Das Feuer wurde nun verstärkt, und einige Zeit nachher, als ich wahrnahm, dafs der Dampf kaum noch merkbar ausströmte, obgleich die Temperatur des Apparates weit höher als der Siedpunct des Quecksilbers war, schmelzte ich den Ballon und die Thermometer zu.

Der 1. Thermom. zeigte eine Temperatur von " " " 448° C.

Der 2. Thermom. zeigte eine Temperatur von " " " 444 "

Ich berechnete die Resultate nach dem Mittel zu " " " 446 "

Die übrigen Ergebnisse waren:

0l. 235156 Capacität des Ballons bei " 0 "

0gr.,812 Gewicht des Quecksilberdampfs, welche denselben anfüllte bei 446° C. T. u. 0m,765 B.

Zu Ende des Versuchs nahm man im Innern des Ballons einige Theilchen rothen Quecksilberoxyds wahr. Um zu erfahren, wie groß der Einfluss dieses Umstandes (der übrigens nicht der Beachtung werth schien) auf die Resultate seyn dürfte, wurde erst der das Quecksilber enthaltende Ballon, dann der mit Wasser und der mit trockener Luft gefüllte gewogen; zuletzt endlich das Quecksilber für sich allein, welches zu einem einzigen Tröpfchen sich sammelt hatte, und daher ohne Verlust sich leicht entfernen liefs. Bei Berechnung der drei ersten Wägungen fand man 0gr.,820 für das Gewicht des Quecksilbers; aber dieser Werth mußte natürlich zugleich

das Gewicht des gebildeten Oxyds mit enthalten. Das für sich gewogene Quecksilber betrug $0^{\text{sr}},812$ — ein Werth, mit welchem ich mich begnügte. Als man den Ballon unter Wasser öffnete, so füllte er sich ganz damit an, und es blieb darin lediglich eine Luftblase zurück, welche zu klein war, um gemessen zu werden, und die ohne Zweifel aus dem Wasser selbst herrührte.

Aus diesen Ergebnissen erhält man für das Gewicht eines Liters Quecksilberdampf $9^{\text{sr}},0625$ und für die Dichtigkeit desselben im Verhältniß zur atmosphärischen Luft 6,9760. Legt man die von *Berzelius* für das Gewicht eines Quecksilberatoms angegebene Zahl, 2531,6 zu Grunde, *) so findet man die Dichtigkeit des Dampfes = 27,9134 — eine sehr abweichende Zahl. Dividirt man diese aber mit 4, so erhält man 6,9783 — eine Zahl, welche nahe genug mit dem Resultate des Versuches zusammentrifft. Ich will mich für diesen Augenblick auf die Erörterung der Schlüsse, welche aus dieser Thatsache, in Bezug auf die Atomen-Theorie, abgeleitet werden können, nicht einlassen; bei einer ausführlichen Untersuchung der Quecksilberverbindungen werde ich darauf wieder zurückkommen.

Ich gehe nun unmittelbar zu der Untersuchung der flüchtigen oder gasförmigen Verbindungen einiger

*) Nach *Berzelius's* neueren Ansichten ist die Zahl für das Atomgewicht des Quecksilbers nur halb so groß anzunehmen, folglich 1265,8. (Vgl. dessen Lehrbuch N. A. und *Poggendorff's* Annalen B. VIII. S. 181.) *Thomson* berechnet sie aus seinen Versuchen auf 25, Sauerstoff = 1 (*attemp* etc. Vol. I. S. 421 ff.) eine Zahl, die ziemlich das Mittel bildet von denen, welche sich aus *Donavan's* und *Sefström's* Untersuchungen ableiten lassen. *Schw.-Sdl.*

Körper über, zwischen welchen auf Thatsachen gegründete Analogien nachgewiesen worden sind. Wir wollen zuerst den Phosphor und Arsenik genauer betrachten.

Phosphor. Man kann auf verschiedenen Wegen zur Bestimmung der Dichtigkeit des Phosphordampfes gelangen; ich will sie zuerst aus meinen Versuchen über die Phosphorwasserstoff-Verbindungen ableiten. *) Betrachtet man das erste Phosphorwasserstoffgas als zusammengesetzt aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Phosphordampf zu 2 Vol. verdichtet, so ergibt sich:

$$1,213 \times 2 = 2,426 \quad 2 \text{ Vol. erstes Phosphorwasserstoffgas}$$

$$0,0687 \times 8 = 0,2061 \quad 8 \text{ Vol. Wasserstoffgas}$$

2,2199 Dichtigkeit des Phosphordampfes.

Nimmt man 200 als das Atomgewicht des Phosphors an und 1,1026 für die Dichtigkeit des Sauerstoffgases, so hat man 2,2052 für die des Phosphor-

*) Vgl. *Dumas* Abhandlung „über die Verbindungen des Phosphors, insbesondere mit dem Wasserstoff“ (Jahrb. 1826. I. 474 ff. u. II. 12 ff.), an deren Schlusse auch die allerdings sehr abweichenden Resultate *Thomson's* angeführt wurden. Bekanntlich hat Herr Professor *H. Rose* in Berlin dieselben und mehrere andere Verbindungen des Phosphors untersucht, und noch ist der Kreis seiner Untersuchungen nicht ganz geschlossen; (Vgl. *Poggendorff's* Ann. B. VI. S. 199. VIII. 191. u. IX. 23. u. 215.) aber schon jetzt sind *Dumas's* Resultate dadurch theils berichtet, theils verdächtig geworden. Absichtlich hebe ich indessen von diesen ausgezeichneten Untersuchungen gar nichts hervor, da sie von jedem Chemiker in ihrem ganzen Umfange studirt werden müssen. *Berzelius* nimmt, seinen neueren Ansichten zufolge, das stöchiometrische Gewicht halb so groß an, als früher (= 196.15.). Auch *Dumas* hat dasselbe gethan, ohne jedoch einen Grund seines Verfahrens hier anzugeben, der also noch zu erwarten steht.

Schw. Sdl.

dampfes. Die Erfahrung stimmt also hier mit der Berechnung sehr wohl überein.

Um die Richtigkeit dieses Resultats zu erhärten, bediente ich mich des ersten Chlorphosphors. Der, welchen ich anwandte, kochte bei 78° C. unter einem Luftdruck von $0^m,768$. Ich bestimmte die Dichtigkeit seines Dampfes in *Gay-Lussac's* Apparate und will hier die Ergebnisse des Versuches sowohl, als auch die daraus abgeleiteten Dichtigkeiten beifügen.

1gr.,347	erster Chlorphosphor	}	$0^m,767$ B.
342 cub. centim.	Dampf		
100° C.	Temperatur des Dampfes	}	$26^{\circ},5$ T.
$0^m,078$	Quecksilbersäule über d. Bade		
6gr.,3532	Gewicht eines Litres Chlorphosphor bei		$0,767^{\circ}$ T. u. $0^m,76$ B.
4	.8750 dessen Dichtigkeit.		

Nun können wir nicht daran zweifeln, daß der erste Chlorphosphor aus 3 Vol. Chloringas und 1 Vol. Phosphordampf gebildet werde; man erhält demnach

$$\begin{array}{r}
 2,470 \times = 7,410 \quad \dots 3 \text{ Vol. Chloringas} \\
 2,2052 \quad \dots 1 \text{ Vol. Phosphordampf} \\
 \hline
 9,6152 \\
 \hline
 2 \qquad \qquad \qquad = 4,8076.
 \end{array}$$

d. h. 3 Vol. Chloringas und 1 Vol. Phosphordampf zu 2 Volumen verdichtet.

Nun wollen wir die Verbindungen des Arseniks mit dem Wasserstoff und dem Chlorin untersuchen.

Arsenik. Ich bereitete Arsenikwasserstoffgas auf gewöhnliche Weise, d. h. durch Behandlung einer Legirung von Arsenik und Zinn mit Hydrochlorinsäure. Wird dieses Gas mit schwefelsaurer Kupferlösung geprüft, so wird es alsbald absorhirt; aber wie groß auch die Menge des angewandten Kupfersalzes seyn mochte, und wengleich die Berührung beider

Stoffe mehrere Tage lang unterhalten wurde, die Absorption geschahe dennoch nicht vollständig, als das in den ersten Probegläsern aufgefangene Gas dazu angewandt wurde. Jedoch rührt der Rückstand nicht von der Luft der Gefäße her; er besteht hauptsächlich aus reinem, vom Arsenik gänzlich entblösten, Wasserstoffgase. Die Kupferlösung trübte sich; ein reichlicher schwarzer Niederschlag von Arsenikkupfer wurde gebildet, welcher theilweise im Quecksilber, über welches der Versuch angestellt wurde, sich auflöste, und dieses beträchtlich dickflüssiger machte.

Nachdem drei große Probegläser voll Gas bei Seite gesetzt worden waren, prüfte ich das vierte auf die angegebene Weise; 100 Theile dieses Gases ließen 69,7 reinen Wasserstoff zurück. Im fünften fand ich 68,7 — 68,8 in 100 Theilen. Dieses Gas verbrannte ohne etwas abzusetzen; die Flamme war nicht weiß und absorbirte, beim Verpuffen, genau $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff.

Leicht läßt sich auf diese Weise das Verhältniß des Arsenikwasserstoffgases und des darin enthaltenen reinen Wasserstoffs bestimmen. Zur Analyse desselben aber ätzenden oder verstüßten Quecksilber-Sublimat, wie bei der des Phosphorwasserstoffgases, anzuwenden, ist nicht möglich. Ein großer Theil des Gases verschwindet nämlich; der Arsenik schlägt sich mit einem geringeren Antheile Wasserstoff verbunden (*à l'état d'hydrure*) nieder, und man erhält veränderliche Mengen von salzsaurem Gase. So schien es wenigstens nach der geringen Anzahl von Versuchen, welche ich damit angestellt habe. Die von Goy-Lussac und Thenard angegebene Methode führt

sehr gut zum Ziele, und bietet keine Schwierigkeit dar. Geschmolzenes Zinn absorbiert den Arsenik und setzt das Wasserstoffgas in Freiheit.

100 Theile eines Gases, aus welchem schwefelsaures Kupfer 24 Th. absorbierte und 76 Th. reines Wasserstoffgas hinterließ, gaben, in einer gekrümmten Glocke mit geschmolzenem Zinn in Berührung gebracht, 111,5 Th. vollkommen reinen Wasserstoff. 24 Th. des Arsenikwasserstoffes gaben demnach $111,5 - 76 = 35,5$ Th. Wasserstoff; folglich enthält es $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas.

Da auf diese Weise die Quantität des in dem obigen Gemenge befindlichen Arsenikwasserstoffgases und das Verhältniß des Wasserstoffs in dem letztern ausgemittelt worden, so wurde es leicht mit Genauigkeit die Sauerstoffmenge zu bestimmen, welche zur vollständigen Verbrennung erforderlich war.

100 Theile eines Gases, welches 32 Th. Arsenikwasserstoff und 68 Th. freies Wasserstoffgas enthielten, wurden mit 200 Th. Sauerstoffgas vermischt und absorbierten davon in einem Versuche 84 Th., in einem andern 83 Th. Zieht man davon die zur Verbrennung des freien Wasserstoffgases erforderlichen 34 Th. ab, so bleiben für die 32 Th. Arsenikwasserstoff 48 und 49 Th. Sauerstoff. Offenbar sind also für 1 Vol. Arsenikwasserstoffgas $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff erforderlich.

Die Resultate dieser Verbrennung waren ohne Zweifel Wasser und arsenige Säure. Der im Ueberschuß angewandte Sauerstoff verhinderte die Ablagerung von festem Arsenikwasserstoff. Das ganze Metall hatte sich mit Sauerstoff verbunden; anderer-

seits liefs die Analyse des Rückstandes keine Spur von freiem Wasserstoffgas erkennen. Was die erzeugte Säure anlangt, so halte ich diese darum für arsenige Säure, weil die Ablagerung, welche an den Wänden des Eudiometers sich erzeugt hatte, nur schwierig vom Wasser gelöst wurde, und weil diese Lösung keine recht deutlich saure Reaction äufserte; hauptsächlich aber, weil der pulverige Niederschlag, welcher bei der Verpuffung sich gebildet und das Innere des Eudiometers überzogen hatte, sich nicht veränderte und durchaus keine Feuchtigkeit anzog, als man diesen an der Luft liegen liefs.

Es verhält sich demnach hiermit wie mit dem ersten Phosphorwasserstoffgase; jedes Volum dieser Gase erfordert $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas, und Wasser, nebst arseniger oder phosphoriger Säure sind die Resultate ihrer Verpuffung.

Wir wollen nun sehen, wie dieses mit der Dichtigkeit übereinstimmt, welche aus dem Versuche sich ergibt. Ich war durchaus gezwungen diese zu bestimmen, denn die Chemiker, welche vor mir sich damit beschäftigt, hatten das freie Wasserstoffgas nicht mit in Rechnung gebracht. Indefs wurde der Versuch durch die vorhergehenden Ergebnisse leicht und einer grossen Schärfe fähig.

Folgendes sind die Ergebnisse eines Versuchs:

Der 2,520 Litres fassende Ballon wog voll trockener atmosphärischer Luft bei $7^{\circ},5$ C. Temperatur und $0^m,756$ Barometerhöhe 286,376; voll eines mit Feuchtigkeit gesättigten Gemenges von Wasserstoff- und Arsenikwasserstoffgas mit atmosphärischer Luft, bei 13° C. T. und $0^m,756$ B. aber 285,348.

Hieraus wurden die Verhältnisse der in diesem Gemenge enthaltenen Gasarten folgendermaßen berechnet. Die atmosphärische Luft war bei dem Auspumpen zurückgeblieben; ihre Spannung betrug $0^m,006$ und die Temperatur 13°C . — Andererseits zeigte sich bei der Analyse des, nach dem Wägen über Quecksilber gebrachten, Gases durch schwefelsaures Kupfer, eine Absorption von 23,36 Th. Arsenikwasserstoff im Mittel auf 100 Th. der gesammten Gase. Nach der Reduction, in Bezug auf Temperatur, Luftdruck und Feuchtigkeit, fand man, daß der Ballon enthalten hatte

0l. ,019	atmosphärische Luft	„	=0gr.,0246
1 ,786	Wasserstoffgas	„	=0 ,1596
0 ,550	Arsenikwasserstoffgas	„	=1 ,9263

2l. ,355 trockener Gase bei 0°C . u. $0^m,76 \text{ B}$. = 2gr.,1115,
woraus sich ergibt

3gr.,5023 für das Gew. eines Litr. Arsenikwasserstoffgas,
62, 95 für dessen Dichtigkeit.

Will man nun zugeben, daß dieses Gas, wie ich gezeigt habe, $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas enthält, so findet man $2,695 - 0,1032 = 2,5918$ für den in 1 Vol. des Gases enthaltenen Arsenikdampf; und nimmt man an, daß die Zusammensetzung dieses Gases durch die Formel $As H^5$ ausgedrückt werden müsse, so würde das von dieser Wägung abgeleitete stöchiometrische Gewicht 940,24 betragen, anstatt des von *Berzelius* angenommenen = 940,77. Der Unterschied ist zu klein, als daß ich es für zweckmäßig hielte die Zahl abzuändern, welche dieser berühmte Chemiker festgesetzt hat. Er wird noch kleiner, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daß *Berzelius* angiebt: 100 Th. Arsenik absorbiren 71,907 Sauerstoff, woraus sich 940,23 für das Atomgewicht

dieses Metalles ergibt und nicht 940,77, wie dies von *Berzelius* wahrscheinlich durch einen Schreibfehler geschehen. *)

Dieses Resultat ist demnach so genau, wie man es nur hoffen konnte. Wir wollen es nun in Bezug auf den Arsenikdampf prüfen. Die Formel AsH^6 giebt 1 Vol. Arsenikdampf und 6 Vol. Wasserstoffgas, zu 4 Vol. verdichtet; ein Resultat; welches mit der gewöhnlichen Vereinigung und Verdichtung gasartiger Körper sich nicht wohl verträgt. Es wird daher besser seyn, das von *Berzelius* angegebene stöchiometrische Gewicht zu halbiren und das Arsenikwasserstoffgas durch AsH^3 auszudrücken. In diesem Falle verdichten sich 3 Vol. Wasserstoffgas mit 1 Vol. Arsenikdampf zu 2 Vol., ein Ergebnis, welches dem beim ersten Phosphorwasserstoff erhaltenen ganz ähnlich ist. Was die Dichtigkeit des Arsenikdampfes anlangt, so erhält man $(2,695 \times 2) - (0,0687 \times 3)$

*) Nicht in der Zahl des Atomgewichts vom Arsenik, sondern in der Angabe der Sauerstoffmenge, welche absorbt worden, muß der Irrthum liegen; denn *Berzelius* hat auch nach seiner neuesten Bestimmung des erstern (a. a. O.) das nämliche erhalten, (nur nimmt er es bloß halb so groß an, als früher, demnach = 470,385) wobei er die Resultate der Zerlegung der arsenigen Säure durch Schwefel zum Grunde legte. 100 Theile der arsenigen Säure gaben aber hierbei 24,18 Th. Sauerstoff, folglich würden 100 Th. Arsenikmetall nicht 31,907 Th., sondern nur 31,891 davon absorbiren, bei ihrer Umwandlung in arsenige Säure. *Thomson* bestimmt, nach allerdings nicht erwiesenen Voraussetzungen, das stöchiometrische Gewicht des Arseniks auf 4,75 (Sauerstoff = 1), das spezifische Gewicht des Arsenikdampfes auf 2,6388 und das des Arsenikwasserstoffgases (welches es für zusammengesetzt ansieht aus je 1 Vol. Arsenikdampf und Wasserstoffgas zu 1 Vol. verdichtet) auf 2,7085.

Schw.-Sdt.

= 5,1839, und für das stöchiometrische Gewicht desselben 470,2.

Das Chlorin verbindet sich sehr wahrscheinlich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Arsenik. Läßt man trockenes Chloringas auf gepulvertes Arsenikmetall streichen, so erhält man leicht, besonders bei Anwendung gelinder Wärme, das flüssige Chlorid, welches der arsenigen Säure entspricht. Man bemerkt jedoch, daß in den Theilen des Apparats, wo der Arsenik mit einem Ueberschusse von Chlorin in Berührung steht, sich eine weiße, krystallinische Substanz bildet, welche ich für das der Arseniksäure entsprechende Chlorid zu halten geneigt bin. Indefs hat meine Zeit mir noch nicht erlaubt directe Versuche darüber anzustellen.

Was das erste Chlorid anlangt, so habe ich dieses durch zwei verschiedene, in der Anwendung gleich bequeme und sichere Verfahrungsweisen gewonnen. Die erste bestehet darin, daß man trockenes Chloringas in einen gekrümmten, gepulvertes Arsenikmetall enthaltenden, Verstoß leitet, dessen Ende in ein mit Eis umgebenes Probeglas hinabreicht. Der Arsenik wird mittelst einer Spirituslampe gelinde erhitzt; das Chlorid läuft tropfenweise herab und wird auf diese Weise in großer Menge gewonnen. Um es rein zu erhalten, genügt eine wiederholte Destillation desselben über gepulverten Arsenik, welcher das etwa gebildete zweite Arsenikchlorid zersetzen würde.

Da man aber fürchten könnte, der hiebei angewandte Arsenik sey mit anderen Metallen verunreinigt, so dürfte es vielleicht zweckmäßiger seyn, arsenige Säure durch Hydrochlorinsäure, im Entbindungs-

mente angewandt, zu zersetzen. Diese Operation ist leicht auszuführen. In eine tubulirte Retorte bringe man 30 bis 40 Grammen arsenige Säure und 300—400 Gr. concentrirte Schwefelsäure; man steigere die Temperatur dieses Gemenges bis auf 80—100° C, dann werfe man durch den Tubulus Stücke geschmolzenen Kochsalzes hinzu. Bei fortwährender Erhitzung und allmählicher Hinzufügung von Kochsalz erhält man ersten Chlorinarsenik, welcher tropfenweise im Halse der Retorte herabfließt und in einem kalt erhaltenen Gefäße gesammelt werden kann. Es entwickelt sich wenig oder gar keine Salzsäure dabei; aber gegen das Ende geht oft Chlorinarsenikhydrat über, ohne Zweifel, weil dann die Säure schwächer geworden ist. Dies erkennt man daran, daß die aufgefangene Flüssigkeit sich in zwei Schichten absondert. Das reine Chlorid befindet sich auf dem Boden des Gefäßes, das Hydrat schwimmt obenauf. Letzteres ist flüssig, durchsichtig, weiß, aber zähflüssiger als das reine Chlorid. Um das Hydrat zu zersetzen muß das Product wiederholt über eine angemessene Quantität concentrirter Schwefelsäure abdestillirt werden.

Welches Verfahren man auch wähle, bei Berücksichtigung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhält man wasserfreies und reines Protochlorid. Diese Substanz ist flüssig, weiß, durchsichtig und raucht etwas an der Luft. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird es sichtlich zersetzt; es erzeugt sich Hydrochlorin- und arsenige Säure, welche letztere sich in Gestalt von Flocken daraus absetzt und hierauf im Wasser sich auflöst, wenn die Quantität dieser Flüs-

sigkeit dazu ausreicht. Man kann hieraus die Zusammensetzung des Protochlorids folgern. Wäre es nöthig, über das Atomgewicht des Arseniks und über die Zusammensetzung der arsenigen Säure neue Versuche aufzustellen, so würde dieses Mittel ohnstreitig am besten dazu anzuwenden seyn.

Das erste Arsenikchlorid kocht bei 132° C. Seine Dichtigkeit übertrifft die des Wassers weit. Auf directem Wege konnte man seine Spannkraft nicht ausmitteln, der Leichtigkeit wegen, mit welcher es das Quecksilber angreift. Die Producte der gegenseitigen Einwirkung beider Körper habe ich nicht geprüft; überzeugt aber habe ich mich, daß das Chlorid schnell zersetzt wird, ohne Wärme, und daß sich ein fahlbraunes Pulver bildet, dessen Natur ich nicht ausgemittelt habe. Wenngleich die Einwirkung vom ersten Augenblicke der gegenseitigen Berührung beginnt, so sind doch mehrere Tage nöthig, bis sie ihr Ende erreicht, wenn man mit etwas ansehnlicheren Quantitäten arbeitet.

Aus dem nämlichen Grunde konnte ich auch die Dichtigkeit des Dampfes von diesem Körper nicht mit *Gay-Lussac's* Apparate bestimmen; ich mußte meine Zuflucht zu demjenigen nehmen, den ich bereits kennen gelehrt habe. Die Ergebnisse des Versuchs und die daraus abgeleiteten Resultate sind folgende:

Der Ballon voll trockner Luft	»	»	97,432	} B. 0,758
»	»	» Dampf bei 175° C.	» 99,420	
»	»	» destill. Wasser bei 23° C.	638,740	

8gr., 1852 Gew. eines Litrs. des ersten Arsenikchlorids

6 ,3006 Dichtigkeit d. Dampfes verglichen mit der Luft.

Geht man von den vorhergehenden Versuchen

über das Arsenikwasserstoffgas aus, oder vielmehr von den Atomgewichte des Arseniks, so würde man erhalten:

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Vol. Arsenikdampf} = 5,1839 \\
 3 \text{ Vol. Chloringas} = 7,4100 \\
 \hline
 12,5939.
 \end{array}$$

Nimmt man nun an, daß 3 Vol. Chloringas mit 1 Vol. Arsenikdampf zu 2 Vol. sich verdichten, so giebt $\frac{12,5939}{2} = 6,2969$ die Dichtigkeit des Protochlorids. Nähme man aber das von *Berzelius* angegebene Atomgewicht, so würde man 6 Vol. Chloringas und 1 Vol. Arsenikdampf, zu 3 Vol. verdichtet, erhalten, man würde daher auf die sehr abweichenden und wenig wahrscheinlichen Zahlen kommen, welche uns das Arsenikwasserstoffgas bereits geliefert hat. *)

Ich wollte an diese Versuche eine vergleichende Prüfung der Phosphor- und Arsenikmetalle anreihen; da aber *H. Rose* in Berlin mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt ist, so werde ich mich auf die Analysen des Phosphorkalks und Phosphorbaryts beschränken, deren Zusammensetzung er noch nicht angegeben, und die in vieler Beziehung das meiste Interesse gewähren. Ihre Darstellung, nach der von *Dulong* angegebenen Methode, ist sehr leicht ausführbar. Um zu genauen Ergebnissen zu gelangen ge-

*) Dies gilt nur für die ältere Bestimmung des schwedischen Chemikers, schon oben wurde erwähnt, daß er neuerdings das Atomgewicht des Arseniks nur halb so groß annimmt, als früher. Irre ich nicht, so ist auch hier ein Druckfehler zu berichtigen, denn 6 Vol. Chloringas werden sich mit 1 Vol. Arsenikdampf nicht zu 3, sondern zu 4 Vol. verdichten. Schw.-Sdl.

nügt es reine Stoffe anzuwenden und den Einfluss des Wassers und der Luft zu vermeiden.

Der Kalk, welchen ich dazu anwandte, war durch Calcination von Kreide gewonnen worden; er löste sich ohne Brausen in den Säuren auf und hinterließ einen nicht bestimmbaren Rückstand. Auch war er noch glühend heiß in die Gefäße verschlossen worden. Ich wog ein oder zwei Stücke von diesem Kalke ab, brachte diese sodann in eine, horizontal auf einem Roste liegende, Glasglocke, die in ihrem umgebogenen Ende eine entsprechende Menge reinen und trockenen Phosphors enthielt. Als der Kalk bis zum Rothglühn erhitzt worden, fast bis zu dem Punkte, wo das Glas anfängt sich zu erweichen, ließ ich den Phosphor in Dampfgestalt darüber hinwegstreichen und unterhielt die Hitze so lange, bis er vollständig ausgetrieben worden. Das offene Ende der Glocke war mit einem Kreidestöpsel verschlossen, der nur eine enge Oeffnung für den Durchgang des überschüssigen Phosphors ließ. Der so gewonnene Phosphorkalk wurde vor dem gänzlichen Erkalten in ein kleines Fläschchen verschlossen, und ich trug Sorge denselben, so bald er völlig erkaltet, auf einer Wage zu wiegen, welche in einem Gehäuse sich befand, das mehrere Gefäße mit gebranntem Kalke enthielt. Diese Phosphorverbindung zeigte bei meinen Versuchen stets folgende Charaktere. Sie besitzt die Farbe des Hämatits; zwar ist diese ein wenig heller, aber ziemlich lebhaft. Pülvern läßt sie sich leicht; stets aber ist sie härter, als der dazu angewandte Kalk; niemals zeigt sie metallischen Glanz. Endlich war sie zusammengesetzt aus:

Phosphor	86,85	86,95
Kalk	63,65	63,05
	100.	100.

Die Hypothese, welche mit diesen Ergebnissen am meisten übereinstimmt, ist, daß sich diese Körper zu gleichen Atomen mit einander verbinden. Wirklich leitet dies auf folgende Zusammensetzung:

Phosphor	»	85,52
Kalk	»	64,48
		100.

Ein solcher Unterschied zwischen Rechnung und Analyse ließ sich ungefähr erwarten.

Bei der Bestimmung der Verbindungsverhältnisse des Phosphorbaryts stellten sich mir mehr Schwierigkeiten entgegen. Ich wandte anfänglich die nämliche Methode an und erhielt folgende Resultate:

Phosphor	»	»	24,18	24,25	27,66
Baryt	»	»	75,87	75,55	72,34
			100.	100.	100.

Die Abweichung dieser Resultate von einander und die Unmöglichkeit, sie mit der Formel zu vereinbaren, welche die Zusammensetzung des Phosphorkalkes ausdrückt, bewogen mich, diese Analyse mit aller Sorgfalt, deren ich fähig, zu wiederholen. Ich wandte ganz besonders dazu bereiteten Baryt an, brachte denselben, nachdem er zuvor gewogen, in eine Barometerröhre, und legte diese horizontal auf den Rost eines kleinen Ofens. Das offene Ende wurde bis auf drei Viertel seiner Oeffnung mit einem Stück Kreide verschlossen, und an dem andern Ende war eine Kugel angeblasen worden, welche den Phosphor enthielt. In einiger Entfernung von der Kugel stand die Röhre durch ein Kaoutschoukrohr mit einem Apparate in Verbindung,

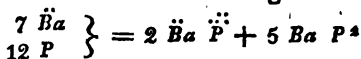
in welchem sich vollkommen trockenes Wasserstoffgas befand. Die Luft der Gefäße wurde einige Zeit lang mit diesem Gase ausgespült, dann wurde der Baryt zum Rothglühen gebracht. Nun liefs man den Phosphor schmelzen, und der von dem Wasserstoffgas mit fortgerissene Dampf desselben strömte durch den Raum der Röhre, wo der Baryt sich befand; der Ueberschufs zerstreute sich in der Luft, wo er sich entzündete. Das Hindurchstreichen des Wasserstoffgases wurde noch lange nach Beendigung des Versuches unterhalten, bis zur vollständigen Abkühlung der Röhre.

	erhaltenes	und	berechnetes Resultat
Phosphor	25,96		25,96
Baryt	74,04		74,04
	<hr/>		<hr/>
	100.		100.

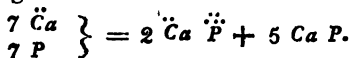
Das berechnete Resultat stützt sich auf die Voraussetzung, daß 7 At. Baryt sich mit 12 At. Phosphor verbinden; weiter unten werde ich auf diese Hypothese zurückkommen. Der so erhaltene Phosphorbaryt besafs eine bläulich-schwarze Farbe, zeigte an einigen Stellen Spuren erlittener Schmelzung und überhaupt einen sehr deutlich ausgesprochenen Metallglanz. Seine Härte war ziemlich groß.

Ist es nun angemessen, diese Körper für Verbindungen des Phosphors mit Oxyden oder für Gemenge eines phosphorsauren Salzes mit einem Phosphor-
metall anzusehen? Hierüber zu entscheiden, werden folgende Betrachtungen uns gestatten. Die Verbindung des Phosphors mit dem Kalke beweist nichts; aber die mit dem Baryt ist der ersten Hypothese durchaus zuwider. Eine Verbindung von 7 At. eines oxydirten Körpers mit 12 At. eines ein-

fachen widerstreitet unserem Geiste zu sehr, als daß man geneigt seyn sollte, eine solche gelten zu lassen. Im Gegentheil, wenn man von der Voraussetzung ausgehet, das Product sey ein phosphorsaures Salz, in Verbindung mit einem Phosphormetalle, so erhält man nach *Berzelius's* Bezeichnung:



Für den Phosphorkalk würde die Formel auf folgende Weise abgeändert werden müssen:



Diese Folgerungen vertragen sich vollkommen mit der Wirkung, welche das Chlor auf diese Phosphormetalle ausübt. In der Kälte ist diese nur schwach, oder es erfolgt gar keine; in der Wärme aber zersetzt sich der Phosphorbaryt unter schwachem Erglühen. Sehr leicht ist es einzusehen, daß die Producte dieser Zersetzung Chlorphosphor, Chlorbarium und phosphorsaurer Baryt seyn müssen. Die beiden letzteren Körper finden sich im Rückstande genau in dem durch die Rechnung bezeichneten Verhältnisse.

Fassen wir das Angegebene alles zusammen, so sieht man, daß, bei Annahme der oben aufgestellten Formeln, das im Minimum gephosphorte und das Arsenik - Wasserstoffgas bestehen aus $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff und aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphor- oder Arsenikdampf, gleich dem Ammoniak. Die Protochloride beider Körper würden gleichfalls $1\frac{1}{2}$ Vol. Chloringas und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphor oder Arsenik enthalten. Bevor ich aber eine bestimmte Meinung über diesen Gegenstand fassen konnte, mußte ich mich mit der directen

Untersuchung des Arsenik- und Phosphordampfs beschäftigen. Diese sollen in einer andern Abhandlung mitgetheilt werden.

Bévor ich diesen Gegenstand verlasse, muß ich erwähnen, daß ich aus den Phosphorverbindungen mit Kalk und Baryt, bei ihrer Behandlung mit Wasser, sehr verschiedene Producte erhielt, was mit den Analysen beider Körper im Einklange steht. Ich würde das Ausführliche dieser Reaction gern hier mit Genauigkeit angeben haben, aber es wären dazu neue Versuche nöthig gewesen, die ich vor der Hand nicht unternehmen kann, und die mir überdiess in den Kreis zu gehören scheinen, welchen *H. Rose* in Berlin sich vorgezeichnet hat. Diese Aufgabe wird daher ohne Zweifel bald von diesem gewandten Chemiker gelöst werden.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Kohlenstickstoffverbindungen.

Über die bittere Substanz, welche durch
Behandlung des Indigs, der Seide und der Aloë mit
Salpetersäure erzeugt wird,

VON
J u s t. L i e b i g.

Mit den Namen *Indigbitter* und *Welter'sches Bitter* hat man bisher zwey Substanzen bezeichnet, die in ihrem Verhalten sich den Säuren anschließen; sie bilden Salze, welche die Eigenschaft besitzen, durch die Wärme zu verpuffen. Diese letztere Eigenschaft ist die Veranlassung zu dieser nachstehenden Arbeit gewesen, die ich mit Herrn *Gay-Lussac* gemeinschaftlich unternommen hatte, jedoch wegen meiner Abreise von Paris nicht ausgeführt werden konnte. Schon zwey Jahre lang habe ich mich mit der Darstellung und Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt, allein alle Resultate, welche ich früher erhalten, waren der Bekanntmachung nicht werth.

Hausmann (*Journ. de phys.* März 1788) entdeckte das Indigbitter zuerst, und nach ihm haben es *Chevreul*, *Fourcroy* und *Vauquelin* (*Mém. de l'Institut. nation.* T. VI. u. *Gehlen's N. Journ.* Bd. II. S. 231 und *Chevreul, Ann. de chim.* T. LXXII. S. 113. u. *Gilbert's Ann.* B. XLIV. S. 150.) zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung gemacht. *Chevreul* hielt das Indigbitter für eine Verbindung von Salpetersäure mit einer eigenthümlichen organischen Substanz; er erhielt es in Gestalt gelblich weißer Krümchen und Nadeln, die mit Kali ein gelbes Salz in kleinen pomeranzengelben Nadeln bildeten, und mit Silberoxyd ebenfalls eine Verbindung eingingen, die in der Hitze detonirte und sich auch so darstellen liefs, dafs das Indigbitter mit salpetersaurem Silber abgedampft wurde.

Ich habe mich anfänglich der von *Chevreul* angegebenen Methode bedient, um das Indigbitter darzustellen und die Resultate, welche ich nach derselben erhielt, weichen von den seinigen nicht ab.

Es wurde Guatimala-Indig mit Salpetersäure behandelt, das Harz, welches sich gebildet hatte, von der Flüssigkeit getrennt und diese abgedampft. Während dem Abdampfen wurde beständig Salpetersäure zugesetzt, so lange sich noch salpeterige Säure entwickelte, um die gebildete Indigsäure *) in Indigbitter zu verwandeln. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit bildeten sich eine große Menge gelber, blätteriger Krystalle. So wie diese Krystalle mit Wasser ausgewaschen wurden, färbte sich das Wasser gelb und wurde milchig; und als sich das Wasser nicht mehr trübte, blieb ein weißes Salz zurück, welches, in heißem Wasser aufgelöst, nach dem Erkalten Krystalle von Sauerkleesäure gab.

Die dunkelrothgelbe Mutterlauge, die von der ersten Krystallisation zurückblieb, so wie das Waschwasser, wurden mit Wasser verdünnt, zum Sieden gebracht und mit kohlen saurem Kali neutralisirt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit bildeten sich eine große Menge gelber, nadelförmiger Krystalle, die, durch Umkrystallisiren, Fällung mit Salpetersäure u. s. w. gereinigt, alle Eigenschaften mit der Verbindung des Bitters und Kali gemein hatten, welche *Chevreul* beschrieben hat.

Eine Auflösung dieses Salzes, mit salpetersäurem Silberoxyd vermischt und abgedampft, gab nach dem Erkalten gelbrothe Nadeln, die in Wasser schwer auflöslich waren, und in der Hitze verpufften.

100 Theile dieses Salzes gaben durch die Ana-

*) Mit einer an diese interessanten Untersuchungen sich anschließenden Arbeit über *Chevreul's* Indigsäure, die unter den Augen des Herrn Prof. *Liebig* angeführt worden, hoffen wir vielleicht schon im nächsten Hefte dem Leser erfreuen zu können, d. Red.

lyse 16,86 p. C. Silberoxyd; eine andere Quantität dieses Salzes, welches aus einer neuen Portion Bitter dargestellt worden war, enthielt in 100 Theilen 13,22 Silberoxyd. Auch bei der größten Sorgfalt erhielt-ich *nie* übereinstimmende Resultate, so wie zur Darstellung desselben ein anderes Bitter, wenn auch genau nach der nämlichen Methode bereitet, und aufs sorgfältigste gereinigt, angewendet worden war.

Dieses Silbersalz mit Kupferoxyd geglüht, entwickelt Kohlensäure und Stickgas, und das Volumen der ersteren verhält sich zu dem der letzteren wie 8 : 1. Eine frisch bereitete Portion dieses Salzes, auf dieselbe Art behandelt, gab 6,5 Kohlensäure auf 1 Stickgas, eine andere 17 Kohlensäure auf 3 Stickgas.

Diese Resultate gaben deutlich zu erkennen, daß das Indigbitter, auf diesem Wege dargestellt, nie eine Substanz liefert, welche in ihrer Zusammensetzung sich ganz gleich bleibt; und dies rührt hauptsächlich daher, weil die eigenthümliche Substanz, welche sich bildet, auf keine Art von dem Harze, oder dem künstlichen Gerbestoffe, die nach dieser Methode sich mit erzeugen, vollkommen getrennt werden kann.

Nach der folgenden Methode erhält man diese eigenthümliche Substanz vollkommen rein. Man erhitzt ostindischen Indigo von der feinsten Sorte, größtlich zerschlagen, mit seinem 8—10fachen Gewichte mäfsig starker Salpetersäure (sogenanntes Doppelt-Scheidewasser) so gelinde als möglich; er löst sich unter Erhitzung und Entbindung einer großen Menge salpeteriger Säure, und unter heftigem Schäumen auf. So wie der Schaum sich gesetzt hat, bringt man die Flüssigkeit zum Kochen, setzt aufs neue Salpetersäure hinzu, und fährt so lange mit Kochen und mit Zugießen von Salpetersäure fort, bis man keine salpeterigsauren Dämpfe mehr bemerkt. Um gewiß zu seyn, daß sich keine mehr entbinden, deckt man

von Zeit zu Zeit eine leere Porzellanschale über das Gefäß; die Dämpfe sammeln sich darin an, und die salpeterige Säure kann um so leichter erkannt werden. Von dieser Vorsichtsmaßregel hängt das Gelingen der Operation ab; es bildet sich; wenn man genau der Vorschrift folgt, weder Indigharz, noch künstlicher Gerbestoff.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit bilden sich gelbe, halbdurchsichtige, harte Krystalle, von welchen man die Mutterlauge abgießt, und die man mit Wasser mehrmals auswäscht. Diese Krystalle bringt man nachher mit Wasser ins Kochen und gießt so lange neue Quantitäten Wasser hinzu, bis sie vollkommen aufgelöst sind; sammeln sich auf der Oberfläche der Auflösung einige ölige Tropfen des sogenannten künstlichen Gerbestoffs, so nimmt man diese mit Fließpapier sorgfältig ab. Aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit scheiden sich eine große Menge gelber, glänzender, blätteriger Krystalle ab, die auch durch Auswaschen ihren Glanz nicht verlieren. Um diese Substanz vollkommen rein zu erhalten, löst man die Krystalle aufs Neue in kochendem Wasser auf und neutralisirt sie mit kohlen saurem Kali; es krystallisirt nach dem Erkalten ein Kalisalz heraus, welches ausgewaschen und durch öfteres Krystallisiren gereinigt wird.

Die erste Mutterlauge vermischt man nun mit kaltem Wasser, wodurch eine bedeutende Menge eines braunen Niederschlags abgeschieden wird, den man mit kaltem Wasser auswäscht, dann mit Wasser ins Kochen bringt und mit kohlen saurem Kali neutralisirt. Auf diese Weise erhält man daraus noch eine bedeutende Menge von dem erwähnten Kalisalz, welches, wie angeführt, gereinigt wird.

Alles Kalisalz, welches in diesen verschiedenen Operationen gewonnen worden ist, löst man aufs Neue in siedendem Wasser auf und versetzt die Flüs-

sigkeit mit Salpeter- Salz- oder Schwefelsäure; nach dem Erkalten krystallisirt aus derselben die eigenthümliche Substanz in hellgelben, äußerst glänzenden Blättern, die meistens die Form gleichseitiger Dreiecke besitzen.

Man erhält oft, nach der Behandlung des Indigs mit Salpetersäure, aus der Flüssigkeit keine Krystalle; in diesem Falle vermischt man sie nach dem Abdampfen mit Wasser, und scheidet aus dem Niederschlage, welcher sich gebildet hat, auf dem angegebenen Wege die eigenthümliche Substanz ab. Aus der über diesem Niederschlage stehenden Flüssigkeit läßt sich noch mehr davon gewinnen, wenn man sie bis zu einem gewissen Grade abdampft, mit Salpetersäure aufs Neue kocht und mit Kali neutralisirt. Aus 4 Theilen von dem besten ostindischen Indig erhält man 1 Theil dieser Substanz.

In Wasser aufgelöst röthet diese Substanz die Lackmuskinktur; sie besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Sie verhält sich gegen Metalloxyde wie eine starke Säure, löst sie mit Leichtigkeit auf und neutralisirt sie vollkommen; sie bildet Salze mit denselben, die sich sämmtlich krystallisirt darstellen lassen. Auf einem silbernen Löffel erhitzt, schmilzt sie und verdampft, ohne sich zu zersetzen; wird sie schnell und stark erhitzt so entzündet sie sich. Eben so lassen sich ihre Dämpfe entzünden; sie brennt mit einer gelben stark rufsenden Flamme. In kaltem Wasser löst sie sich schwierig, in heißem viel leichter auf; die Auflösung ist gefärbter als sie selbst ist. In Weingeist und Aether ist sie leicht auflöslich. In trockenem Chlorgas, oder mit Iodin geschmolzen, wird sie nicht zersetzt; ebensowenig von wässrigem Chlor. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf; beim Erhitzen löst sie sich darin auf und wird beim Verdünnen dieser Auflösung unverändert abgeschieden. Kochende Salzsäure verän-

dert sie nicht, und kaum wird sie durch kochendes Königswasser angegriffen. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß sie keine Salpetersäure oder eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs enthält; ich werde später noch andere Versuche anführen, welche die Abwesenheit dieser Säure beweisen. Auch enthält sie keine Sauerklea- oder andere organische Säure; denn wenn man diese Säure, oder ihre Verbindung mit Kali, mit Goldauflösung kocht, so schlägt sich kein metallisches Gold nieder.

Mit Kupferoxyd vermischt und in einer Glasröhre geglüht, entwickelt diese Säure ein Gasgemenge, welches, nach 5 Versuchen, 100 Theile Kohlensäure auf 20 Theile Stickstoff enthielt. Eine andere Portion dieser Säure, welche aus dem Kalisalze mit Salzsäure, und eine andere, welche aus demselben mit Schwefelsäure geschieden worden war, gab Kohlensäure und Stickgas, die sich ebenfalls zu einander wie 5:1 verhielten. Das Kupferoxyd, welches nach diesen beiden letzteren Versuchen zurückblieb, enthielt weder Salzsäure noch Schwefelsäure.

Zur quantitativen Analyse wurden 0,0625 Grammen (oder 0,004 Loth Darmstadter Gewicht) mit Kupferoxyd auf die bekannte Art zerlegt, und es wurde daraus 49,2 Cub. Centim. Gas, bei 16,1° C. Temp. und 27", 1"',9 Barometerstand erhalten. Diese auf 0° C. und 28' Barometerstand reducirt, gaben 45 Cub. Centim.

Berechnet man daraus die Zusammensetzung, so erhält man:

Kohlenstoff	»	0,020245	in 100 Theilen	32,3920
Stickstoff	»	0,009509	»	15,2144
Sauerstoff	»	0,032746	»	52,3936
		0,062500 gr.		100,0000 gr.

Bei diesem Versuche wurde 0,0053 Gr. Wasser erhalten. Der Verlust der Röhre betrug 0,075 Gramme.

In einem andern Versuche wurden aus 0,05469 Gr. (0,035 Loth Darmstadter Gew.) 41,1 Cub. Centim. Gas bei 15,1° C. und 27", 5"',6 Barometer-

stand, bei 0° C. und 28" B. also 38,24 Cub. Centim. Gas erhalten. Die Zusammensetzung der Säure ist nach diesem Versuch:

		in 100 Theilen
Kohlenstoff	» 0,017204	» » 31,457 *)
Stickstoff	» 0,008076	» » 14,766
Sauerstoff	» 0,029410	» » 53,777
<u>0,054690.</u>		<u>100,000.</u>

In Verhältniszahlen (den Wasserstoff = 1) ausgedrückt, enthält diese Säure

		in 100 Theilen
12½ At. Kohlenstoff	= 6 × 12½ = 75	» 31,5128
2½ » Stickstoff	= 2½ × 14 = 35	» 14,7060
16 » Sauerstoff	= 8 × 16 = 128	» 53,7812
Verhältniszahl der Säure 238.		<u>100,0000.</u>

Ogleich die in dieser Formel ausgedrückten Verhältnisse wohl mit der Stöchiometrie an und für sich, aber mit der atomistischen Ansicht derselben nicht übereinstimmen, so habe ich mich doch nicht eher entschlossen sie anzunehmen, als bis ich mich durch wiederholte Versuche, die mit aller Sorgfalt angestellt waren, überzeugt hatte, daß diese Bestandtheile in keinem anderen Verhältnisse zugegen sind. **)

100 Theile dieser Säure neutralisiren eine Menge Baryt, dessen Sauerstoff 3,26 beträgt, und dieser verhält sich zu dem Sauerstoff der Säure wie 1: 16. Da

*) Diesen Berechnungen sind die neueren Bestimmungen der Gewichte der Kohlensäure und des Stickstoffs von *Berzelius* und *Dulong* zum Grunde gelegt; die Angaben von *Biot* und *Arago* sind offenbar unrichtig. Berechnet man nach den letzteren die Volumina dieser zwei Gase, ihren stöchiometrischen Gewichten nach: so stehen die gefundenen Zahlen nie im Verhältniß, was nothwendig der Fall seyn mußte. Ich muß bei dieser Gelegenheit einen höchst nachtheiligen Irrthum, oder einen Druckfehler berühren, welcher sich in *Pfaff's* sonst classischem Handbuche der analytischen Chemie (2te Aufl.) eingeschlichen hat. Das Gewicht von 1000 Cub. Centim. Stickstoffgas ist nach *Biot* und *Arago* berechnet; allein statt 1,2598 Gr. sind 1,1259 Gr. angegeben. (2. Theil S. 623.)

**) Auf diese Bemerkung, wodurch Herr Professor *Liebig's* schöne, an neuen, wichtigen Thatsachen so reiche, Untersuchungen auch ein allgemeineres, nicht minder wichtiges, Interesse erhalten, (und wodurch sie sich gleichsam anschließen an die vorhergehenden) wurde schon S. 336 u. 338. aufmerksam gemacht.

d. Red.

sich der Stickstoff zum Kohlenstoff wie 1:5, und in den Salzen, welche diese Säure bildet, der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1:16 verhält: so läßt sich daraus schon mit Sicherheit auf die wahrscheinliche Zusammensetzung schließen. Die Verhältnißzahl der Säure ist nach der Analyse des Barytsalzes 243; durch Zusatz von etwas mehr als $\frac{1}{4}$ p. C. zu dem, durch die Analyse gefundenen Baryt, würde ich die Zahl 238, das heißt die nämliche erhalten haben, welche die Formel giebt.

Bey der andern Analyse wurden 0,0068 Gr. Wasser erhalten, und in allen übrigen nie eine Quantität, welche diese übersteigt. Ich habe keinen Wasserstoff in Rechnung gebracht, weil das erhaltene Wasser nicht durch die Zersetzung dieser Säure erzeugt wurde, sondern (da mir leider keine Luftpumpe zu Gebote stand) offenbar von dem Kupferoxyde herührte; denn eine gleiche Quantität Kupferoxyd, auf dieselbe Weise, wie bei der Analyse eines damit gemengten organischen Körpers, und mit möglichster Sorgfalt behandelt, gab mir immer Wasser, dessen Quantität oft etwas mehr, oft etwas weniger betrug. Auch läßt sich aus theoretischen Gründen, wenn man die Art der Entstehung dieser Säure, ihr Verhalten zum Chlor und zur Goldauflösung berücksichtigt, die Gegenwart des Wasserstoffs als Bestandtheil der Säure bezweifeln.

Das auffallende Verhältniß des Stickstoffs zum Kohlenstoff wie $2\frac{1}{2} : 12\frac{1}{2}$ oder wie 5 : 25 läßt sich durch directe Versuche außer Zweifel setzen. Die Säure für sich mit Kupferoxyd geglüht, entwickelt Stickstoff und Kohlensäure, die sich zu einander wie 1:5 oder wie 5:25 verhalten. Ich habe das Kali- und das Barytsalz mit Kupferoxyd auf dieselbe Weise behandelt, und das Gas, welches sich entwickelte, enthielt 23 Th. Kohlensäure auf 5 Th. Stickstoff; das Kali und der Baryt, welche in der Glasröhre zurückblieben hielten nämlich 2 Kohlensäure zurück.

Wenn diese Säure mit Chlorkalium gemischt und geglüht wird, so entwickelte sich ein Gasgemenge, welches 19 Vol. Kohlensäure auf 5 Vol. Stickstoff enthielt; da aber ohne Zweifel ein Theil des zurückgebliebenen Kohlenstoffs, durch den Sauerstoff der Luft in der Glasröhre, in Kohlensäure verwandelt wird, und nicht mit Sicherheit ausgemittelt werden kann, ob aller Stickstoff frey wird, oder ob noch ein Theil davon mit dem Kohlenstoff verbunden zurückbleibt: so läßt sich daraus keine Folgerung ziehen.

Das Gas, welches sich durch Zersetzung dieser Säure mit Kupferoxyd entwickelte, enthielt weder Kohlenoxydgas, noch salpeterige Säure, oder eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs. Um der Abwesenheit der letzteren gewiß zu seyn, habe ich diese Säure mit chlorsaurem Kali geglüht, und das Gas, welches sich entband, und das keineswegs gefärbt war, in eine Auflösung von kohlensaurem Kali geleitet; es entwickelte sich aber keine Spur Kohlensäure, noch enthielt die Flüssigkeit Salpetersäure. Zur Prüfung der Flüssigkeit auf Salpetersäure habe ich ein Reagens angewandt, welches neu ist, und womit man $\frac{1}{400}$ Salpetersäure entdecken kann. Die zu prüfende Flüssigkeit wird nämlich mit so viel Indigotinktur vermischt, daß sie dadurch deutlich blau gefärbt wird. Man setzt alsdann nur einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und erhitzt sie zum Sieden. Im Fall, daß die Flüssigkeit Salpetersäure, oder ein salpetersaures Salz enthält, wird sie entweder entfärbt, oder bei geringeren Mengen geht die blaue Farbe in eine gelbe über. Setzt man der Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Kochsalz zu, so läßt sich $\frac{1}{300}$ Salpetersäure mit Leichtigkeit noch entdecken.

Zur Darstellung des *Welter'schen* Bitters erhitzt man 1 Th. Seide mit 10 — 12 Th. Salpetersäure (am besten in einer Retorte) und gießt die übergegangene Säure mehrmals zurück. Die rückbleibende Flüssig-

keit wird durch Zusatz von Wasser tief gelb gefärbt; man neutralisirt sie noch heiß mit kohlensaurem Kali, und scheidet aus dem, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten, Kalisalz, welches nach dem Abkühlen anstheift, vermittelst Salpetersäure, die eigenthümliche Säure ab. Diese Säure krystallisirt auf dieselbe Art, wie die Säure aus dem Indig; sie bildet Salze von gleicher Form und denselben Eigenschaften wie die letztere, und ihre Zusammensetzung weicht in keiner Beziehung von derselben ab. Man erhält aus der Seide übrigens viel weniger von dieser Säure, als aus dem Indig.

Ich glaube, daß der Name *Kohlenstickstoffsäure* (*acide carbazotique*) für diese Säure am passendsten ist, insbesondere da er, auch ihre Zusammensetzung ausdrückt. Ich würde dem Namen *Bittersäure* vor jedem anderen den Vorzug gegeben haben, wenn er nicht zu Verwirrungen Veranlassung werden könnte, da man bereits eine andere Substanz mit diesem Namen belegt hat, und es noch andere Säuren geben kann, die bitter schmecken. Ich gehe zur Beschreibung der Verbindungen über, welche diese Säure mit Metalloxyden eingeht, insbesondere da ich glaube, daß ihre Eigenschaften einiges Interesse darbieten.

Kohlenstickstoffsäures Kali.

Dieses Salz krystallisirt in mehrere Zoll langen, 4seitigen, gelben, undurchsichtigen, äußerst glänzenden Nadeln; es braucht zu seiner Auflösung mehr als 260 Theile Wasser von 15° C. und eine viel geringere Menge kochendes Wasser. Eine concentrirte, kochend heiße Auflösung dieses Salzes geseht beim Erkalten zu einer gelben Masse, die aus unzähligen feinen Nadeln besteht, und aus welcher das Wasser nur schwer abfließt. Wenn dieses Salz aus einer weniger concentrirten Flüssigkeit krystallisirt, so erscheinen die Krystalle im reflectirten Lichte bald roth, bald grün. Durch Säuren wird es zersetzt; gießt man aber eine Auflösung der Kohlenstickstoff-

säure in Alkohol zu einer Salpeterauflösung: so scheidet sich nach einiger Zeit, krystallisirtes kohlenstickstoffsaures Kali ab. Im Weingeist ist es unauflöslich. Erhitzt man eine kleine Portion davon in einer Glasröhre, so schmilzt es, und gleich darauf explodirt es mit einem äußerst heftigen Knall, wodurch die Glasröhre zerschmettert wird; nach der Explosion bleibt etwas Kohle zurück. Dieses Salz schlägt aus einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. kohlenstickstoffsaures Quecksilberoxydul nieder; Auflösungen von Quecksilberoxyd, Kupfer-, Blei-, Kobalt-, Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kalk-, Baryt-, Strontian- und Bittererde - Salzen werden davon nicht verändert. Man erhält das kohlenstickstoffsaure Kali am reinsten, wenn man kohlenstickstoffsaures Quecksilberoxydul mit einer Auflösung von Chlorkalium erhitzt und die von dem Calomel durch Filtration getrennte Flüssigkeit erkalten läßt.

Die Schwerauflöslichkeit dieses Salzes giebt ein leichtes Mittel an die Hand, das Kali in einer Flüssigkeit zu entdecken und abzuscheiden, Ich bin selbst im Stande gewesen, damit Kali in der Lackmustinktur zu entdecken; denn wenn eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure und Weingeist mit Lackmustinktur gemischt wurde, so scheidet sich nach kurzer Zeit kohlenstickstoffsaures Kali in Krystallen aus. Eine Auflösung von kohlenstickstoffsaurem Kali von 10° wird von salzsaurem Platin nicht getrübt.

1,120 Gr. kohlenstickstoffsaures Kali gab durch Behandlung mit Salzsäure u. s. w. 0,287 gr. Chlorkalium; es besteht demnach aus

83,79 Kohlenstickstoffsäure,
16,21 Kali
100,00.

Dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

Kohlenstickstoffsaures Natron.

Krystallisirt in feinen, fadenartigen, glänzenden Nadeln; sonst verhält es sich in seinen Eigen-

schaften wie das kohlenstickstoffsäure Kali. Es bedarf aber zu seiner Auflösung nur 20—24 Theile Wasser von 15° C.

Kohlenstickstoffsäures Ammoniak.

Dieses Salz krystallisirt in sehr glänzenden, hellgelben, langen, schmalen Blättchen; es ist im Wasser leicht und im Weingeist schwer löslich. In einer Glasröhre gelinde erhitzt, verflüchtigt es sich vollkommen; der Dampf desselben läßt sich entzünden; rasch erhitzt, entzündet es sich, ohne Explosion, und es bleibt eine große Menge Kohle zurück.

Kohlenstickstoffsaurer Baryt.

Dieses Salz wurde durch Erhitzen von kohlen-saurem Baryt und Kohlenstickstoffsäure mit Wasser dargestellt; es krystallisirt, in Verbindung mit Wasser, in dunkelgelben, harten, 4seitigen Säulen. Es ist im Wasser leicht löslich. Erhitzt, schmilzt es und zersetzt sich mit einer äußerst heftigen Explosion und Erzeugung einer blendenden, gelblichen, hohen Flamme.

0,425 Gr. wasserfreies Salz gaben bei der Analyse 0,154 schwefelsauren Baryt; ein andermal gaben 0,714 Gr. dieses Salzes 0,261 schwefelsauren Baryt. Es besteht demnach aus

76,20	Kohlenstickstoffsäure
23,80	Baryt

100,00.

100 Theile krystallisirtes Salz verlieren bei 100° C. 9,24 p. C. Wasser. Der krystallisirte kohlenstickstoffsäure Baryt besteht demnach aus

Säure	69,16	Sauerstoff der Säure	16
Baryt	21,60	» des Baryts	1
Wasser	9,24	» » Wassers	8

100,00.

Eine Auflösung von Chlorkalium in Wasser, mit einer Auflösung von kohlenstickstoffsäurem Baryt vermischt, trübt sich nach wenigen Augenblicken, und das Kali wird, in Verbindung mit Kohlenstickstoffsäure, bis auf $1\frac{1}{2}$ p. C. vollständig niederge-lagen.

Kohlenstickstoffsaurer Kalk.

Wie das Barytsalz dargestellt; 4seitige, glatte Säulen, leicht löslich, detonirt beim Erhitzen wie das Kalisalz.

Kohlenstickstoffsaurer Magnesia.

Sehr lange, feine, hellgelbe, undeutliche Nadeln, leicht löslich, detonirt stark.

Kohlenstickstoffsaurer Silberoxyd.

Die Kohlenstickstoffsäure löst das Silberoxyd; beim Erwärmen mit Wasser, mit Leichtigkeit auf; die Auflösung liefert durch gelindes Abdampfen sehr feine, goldglänzende Nadeln, die strahlenförmig gruppirt sind. Im Wasser ist es leicht löslich. Dieses Salz läßt sich durch Abdampfen der Kohlenstickstoffsäure oder des kohlenstickstoffsaurer Kalis mit salpetersaurem Silberoxyd nicht darstellen. Bei dem Erhitzen *detonirt es nicht*, sondern brennt ab, wie Schiefspulver.

Kohlenstickstoffsaurer Quecksilberoxydul.

Dieses Salz erhält man in kleinen, gelben, 4seitigen Säulen, wenn man eine kochendheiße Auflösung von kohlenstickstoffsaurer Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt; es braucht mehr als 1200 Theile Wasser zu seiner Auflösung. Erhitzt verhält es sich wie das Silbersalz.

Kohlenstickstoffsaurer Kupferoxyd.

Dieses Salz läßt sich durch Zersetzung von kohlenstickstoffsaurer Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd leicht darstellen; es ist grün, krystallisirt in farrenkrautartigen Blättern, löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wasser auf und zerfließt an der Luft. Es detonirt beim Erhitzen nicht.

Alle diese Salze zersetzen sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen mit einer viel stärkeren Explosion, als in offenen. Dadurch möchte wohl die Theorie der Fulmination des Herrn *Brianchon* einige Modificationen erleiden. *) Es ist mir sehr un-

*) Ueber diese Theorie *Brianchon's* bei einer andern Gelegenheit einige Worte.

erwartet gewesen, daß diejenigen kohlenstickstoffsauren Salze, deren Base ein Metalloxyd ist, welches seinen Sauerstoff *leicht* fahren läßt, in der Hitze *nicht* detoniren, während bei den knallsauren Salzen die Detonation von dem Sauerstoff der Base zum Theil abhängig zu seyn scheint. Ich glaubte, daß bei der Zersetzung des Baryt- und Kalisalzes die heftige Detonation von der Bildung von Kohlenoxydgas herrühre, und ich verfehlte nicht, darüber einige Versuche anzustellen. Kohlenstickstoffsaures Kali und Baryt wurden, mit Chlorkalium vermischt, in einer Glasröhre geglüht; das Gas, welches sich entwickelte, enthielt aber kein Kohlenoxydgas, sondern bestand allein aus Kohlensäure und Stickgas.

Es ist bekannt, daß sich bei der Behandlung vieler thierischer Substanzen eine gelbe Substanz erzeugt, die häufig unter dieselbe Klasse von Körpern gezählt wurde, worunter man das Indigbitter und das *Welter'sche* Bitter rechnete. Ich habe Eiweiß, Hornspäne u. s. w. mit Salpetersäure behandelt, allein ich beschreibe die Resultate nicht, weil sie alle in der vortrefflichen Abhandlung über thierische Chemie enthalten sind, die *Berzelius* vor 15 Jahren herausgegeben hat. (S. diese Zeitschrift, der ält. R. B. IX.)

Wenn man 8 Theile Salpetersäure über 1 Theil Aloë abzieht, und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser vermischt: so schlägt sich eine röthlich gelbe, harzähnliche Substanz nieder, die durch Auswaschen pulverig wird. Sie ist vom *Braconnot* (*Ann. de Chim.* T. LXVIII. S. 28. Vgl. auch *Chevreul* ebendas. T. LXXIII. S. 46. und *Gilbert's Ann.* B. XLIV. S. 46.) entdeckt worden. Dampft man die über dieser Substanz stehende, dunkelgelbe Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade ab, und läßt sie erkalten: so bilden sie darin große, breite, gelbe, undurchsichtige, *rhombödrische* Krystalle, die auf einander sitzen. Diese Krystalle habe ich anfänglich für eine besondere Substanz gehalten, allein sie bestehen aus

einer Verbindung von Sauerkleesäure mit Aloëbitter; nur durch 5—6 maliges Umkrystallisiren läßt sich das Aloëbitter von der Sauerkleesäure trennen, und die letztere erkennen. Die Verbindung des Aloëbit- ters mit Kali giebt durch die Analyse 5 - 6 und 8 p. C. Kali. Behandelt man diese Verbindung mit Wein- geist, so bleibt salpetersaures Kali zurück, und der Weingeist enthält eine Substanz aufgelöst, die zwar mit Kali eine Verbindung einzugehen scheint, allein dasselbe nicht neutralisirt und keine verpuffende Salze mehr liefert. Das Aloëbitter löst sich in 100 Theilen kaltem Wasser auf; in heißem ist es leicht- er auflöslich. Die Auflösung besitzt eine prächtige Purpurfarbe. Kocht man Seide mit einer Auflösung dieser Substanz, so nimmt sie eine sehr dauerhafte Purpurfarbe an, die der Seife und den Säuren (außer der Salpetersäure) vollkommen widersteht. Die Salpetersäure verändert diese Farbe in gelb; allein durch Auswaschen der Lappen in reinem Wasser erscheint die Purpurfarbe wieder. Durch zweck- mäßige Beitzen läßt sich diese Farbe auf unzählige Art nüanciren. Wolle wird durch diesen Farbestoff ausgezeichnet schön schwarz gefärbt; diese Farbe ist sehr dauerhaft und wird durch das Licht nicht im mindesten verändert. Leder wird purpurfarben und Baumwolle rosenroth; doch widersteht die letzte- re Farbe der Seife nicht. Ich habe einige Versuche mit dieser Substanz angestellt, in der Hoffnung, ein dem Lichte widerstehendes Rosenroth auf Seide zu erhal- ten, und ich habe mich überzeugt, daß, wenn es jemals gelingt, die Seide ächt rosenroth zu färben, es nur mit Hülfe dieser Substanz geschehen wird.

Bromverkauf und eigenthümliches Bromöl.

Anzeige für Naturforscher und Apotheker.

Nachdem ich einen leichtern, kürzern und wohlfeile- ren Weg, das Brom aus der hiesigen Kochsalz-Mutterlauge zu scheiden, gefunden, bin ich bereit, jedem, der es wünscht,

die Unze Brom pro 4 Rthlr. zu überlassen. Sollte in der Folge dieser interessante Körper eine technische oder medicinische Anwendung finden, so würde solcher auch noch billiger geliefert werden können. Da bei der hiesigen so bedeutenden Saline jährlich mehr als 40,000 Cub. Fuß Mutterlauge abfallen: so bin ich im Stande, jährlich auch eine bedeutende Menge Brom zu liefern. In der Folge werde ich mehrere Bromsalze und Bromverbindungen anfertigen lassen, und es würden sich diese, da das Brom so höchst flüchtig ist, zum Versenden besser qualificiren. Die Flüchtigkeit des Broms ist so bedeutend, daß, als ich eine Unze Brom in ein anderes Glas umgießen wollte, mehr als eine Drachme verdunstete. Mein jüngster Sohn, *Otto Hermann*, welchem ich die Darstellung des Broms übertrug, bemerkte, daß sich bei der Abscheidung zugleich ein ölartiger Körper bildet. Von diesem Körper bemerke ich vorläufig, daß er sich in manchen Stücken den ätherischen Oelen nähert, sich besonders aber durch sein großes specifisches Gewicht davon unterscheidet, indem er in rauchender Schwefelsäure untersinkt. Er besitzt eine gelbe Farbe, ist durchsichtig, und hat einen sehr durchdringenden, ekelhaft süßlichen Geruch. Bei der Darstellung des Broms durch Aether hat das frisch dargestellte hydrobromsaure Kali diesen Geruch, sobald dasselbe aber zum Krystallisiren abgeraucht wird, verschwindet dieser Geruch, weil dieser Körper sich sehr leicht verflüchtigt. Er löst sich in Aether, Alkohol und concentrirter Essigsäure auf, und es werden diese Auflösungen durch Wasser getrübt. In der Auflösung des salpetersauren Silbers bewirkt er einen schwärzlichen Niederschlag, der wohl nicht von anhängendem Chlor herrührt, da der Körper vorher erst öfter mit Wasser gewaschen wurde. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure färbt sich dieser Körper schön hyacinthroth, und auch durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird er etwas bräunlich, bildet aber nicht den künstlichen Moschus, wie einige ätherische Oele. *)

Sobald mein Sohn einen größeren Vorrath von diesem Körper hat, wird er die Versuche weiter fortsetzen. Diejenigen, welche Brom zu haben wünschen, bitte ich, ihre Briefe an die Königl. chemische Fabrik zu Schönebeck, bei Magdeburg, zu adressiren.

Der Administrator Hermann.

An die Leser.

Die Figuren 6—10. auf der beiliegenden Taf. III. gehören zu einer Abhandlung *Babbage's* über elektrische und magnetische Drehungen, die in diesem Hefte keinen Raum fand, daher für das nächsterscheinende zurückgelegt werden mußte. Dort wird man die nöthigen Erläuterungen derselben finden.

d. Red.

*) Allem Anscheine nach ist dieser eigenthümliche Körper nichts anderes, als Bromkohlenwasserstoff, den auch *Balard*, bei Ausscheidung des Broms durch Destillation der mit Chlorin versetzten Mutterlauge, stets erhielt. Eine analoge Iodverbindung s. Jahrb. 1826. II. 209. *Schw.-Sdl.*

Sternschnuppen- und Feuerkugelmassen.

1. *Untersuchung einer, auf einer feuchten Wiese gefundenen, gallertartigen Substanz; ein Beitrag zur Kenntnifs der sogenannten Sternschnuppen,*

vom

Hofrath Dr. *Rudolph Brandes* in Salzuflen.

Mein Freund, der Herr Hofrath Dr. *Buchner*, theilte vor einiger Zeit (*Kastners Archiv* V. 182) eine Abhandlung über die sogenannte Sternschnuppen-Substanz mit, welche Herr Hofrath *Kastner* mit dem Namen Sterngallerte bezeichnete. Diese Substanz war auf einer feuchten Wiese gefunden worden, hatte ein gallertartiges Ansehen und Herr Hofrath Dr. *Schultes* hielt dieselbe für eine *Tremella Nostoc*. *Buchner* war, seiner Untersuchung nach, dieser Meinung nicht zugethan, weil er in der gefundenen Substanz keine Spur eines organischen Gewebes entdecken konnte. Zwar läßt er es dahin gestellt seyn, ob dieselbe irdischer oder überirdischer Entstehung sey, sieht sich indess zu der Behauptung veranlaßt, daß diese gallertartige Masse keine Pflanze, oder kein Thier (als Ganzes) seyn könne, wohl aber ein Pflanzen- oder ein Thierproduct, ein *Excrement*, ähnlich dem Gummi, dem Mucus u. s. w.; er läugnet zwar die Möglichkeit, daß ein solcher Körper aus der Atmosphäre auf die Erde fallen könne, nicht geradezu, doch sey die Wahrscheinlichkeit geringe. Ja die Vergleichung dieser mucusartigen Masse mit der vom Himmel gefallenen Manna der Israeliten scheint ihm

nicht ganz verwerflich zu seyn, wenigstens möchte die mucusartige Masse mit dem Austern gleiche ernährende Kraft haben. So gern ich meinem verehrten Freunde, rücksichtlich der beiden ersten Punkte, daß diese Masse einer thierischen Excretion, oder einem gallertartigem Meteore ihren Ursprung verdanke, beistimmen möchte, so unwahrscheinlich ist mir doch die Idee, dieselbe mit der Manna der Israeliten zu vergleichen, da die Natur beider Körper an sich sowohl, als die Fundörter derselben, zu große Verschiedenheiten darbieten. Wegen des Mangels der organischen Structur, welche *Buchner* der von ihm untersuchten Masse zuschreibt; ferner wegen der Nachricht von *R. Garves* über ein in Massachusets in Nordamerica niedergefallenes Feuermeteor, an einer Stelle, wo sich am andern Morgen eine gallertartige Substanz fand *); wegen meiner eigenen Beobachtungen über das Vorhandenseyn von Atomen azotisirter Substanzen in der Atmosphäre, wenigstens im Regenwasser; (dieses Jahrb. 1826. III. 253.) und wegen Erzählungen, die mir mehrmahls ein Soldat des Lippischen Contingents, der die Feldzüge in Spanien mitgemacht hatte, mittheilte, daß er nämlich in Spanien, bei kalten Nächten, auf den Wachtposten besonders häufig Sternschnuppen beobachtet, und am Morgen, auf feuchten Orten, an den Plätzen, wo diese Sternschuppen nach seiner Meinung niedergefallen waren, weiße gallertartige Massen gefunden habe, die bald in Verwesung übergegangen seyen: war ich sehr geneigt, wie ich auch in meiner Abhandlung über die Regenwasser andeutete, der von *Buchner*

*) *Gilbert's Annalen* LXXI. 314.

beobachteten Masse einen atmosphärischen Ursprung zuzuschreiben.

Herr Apotheker *Schwabe* in Dessau machte einige Zeit später eine Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt (*Kastner's Archiv* VII. S. 428.), da er Gelegenheit gehabt hatte, eine Masse zu untersuchen, welche auf einer feuchten Wiese gefunden worden, die ebenfalls gallertartig war, und eine grüne Farbe besaß. Herr *Schwabe* erkannte diese Masse genau als *Nostoc commune Vauch.* (*Tremella Nostoc L.*), weil er bei seiner mikroskopischen Untersuchung die Structur des sonderbaren *Nostoc* deutlich darin wieder fand. Da nun nicht blos die äußere Form und der Fundort dieser Masse mit der *Buchner'schen* übereinkam, sondern auch das chemische Verhalten große Uebereinstimmungen beider Substanzen zu erkennen gaben: so glaubte Herr *Schwabe* nicht nur zu dem Schluß berechtigt zu seyn, die von ihm sehr gründlich untersuchte Substanz für die genannte *Tremella* halten zu müssen, sondern auch die von *Buchner* beobachtete für dasselbe Gebilde ansprechen zu dürfen, da Herr *Buchner* die Auffindung des organischen Structur, der eigenthümlichen Beschaffenheit der Masse wegen, möglicherweise hätte entgehen können.

Wenn man aber die Beschreibungen, welche beide Naturforscher von den durch dieselben beobachteten Massen geben, genau vergleicht, so findet man einige Verschiedenheiten, aufser der bereits angeführten, daß Herr *Schwabe* eine deutliche organische Structur bemerkte, während Herr *Buchner* eine solche läugnet. Es war nämlich die von *Schwabe* beobachtete

Masse grünlich gefärbt, die von *Buchner* untersuchte hingegen weiß, wie aufgeschwollener Traganth. Erstere stieß einen nicht animalischen, wohl aber eigenthümlichen, den brennenden Conferven, Rivularien und Chätophoren ähnlichen Geruch aus, als sie verbrannt wurde, und gab eine glänzende Kohle, welche die häutige Form der angewandten Stücke behielt, und beim Einäschern einen Rückstand von Kieselerde, kohlen-, salz- und schwefelsaurem Kalk, nebst einer Spur von phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd hinterließ; die *Buchner'sche* Masse aber blähte sich beim Erhitzen sehr auf, unter Verbreitung eines starken animalischen, brenzlich riechenden Rauchs, fing endlich Feuer und hinterließ eine nicht einzuäschernde Kohle, welche kohlen-saures Natron und phosphorsauren Kalk enthielt. Für wie ähnlich nun auch Herr *Schwabe* die von ihm beobachtete Masse mit der *Buchner'schen* hält: so glaube ich doch, daß die hier angeführten Differenzen, nicht bloß in der Farbe, sondern auch in dem pyrochemischen Verhalten, der Richtigkeit des Schlusses von Herrn *Schwabe* einige Hindernisse entgegenstellen, welche sich schwerlich mit der Annahme der Identität beider Substanzen werden vereinigen lassen.

Bei dieser Lage der Sachen gereicht es mir zum Vergnügen, nachstehend eine Untersuchung mitzutheilen, welche ich Gelegenheit hatte, im vorigen Herbste anzustellen, und die geeignet seyn dürfte über den in Rede stehenden Gegenstand einiges Licht zu verbreiten.

Ein Freund und Mitbürger von mir, welcher in der Nähe unsers Ortes eine bedeutende Wiese besitzt

(die in der Niederung unsers Salze-Thales liegt, und die nur durch viele Mühe, Anlegung von Fontanellen*) u. s. w. etwas trockener gelegt werden konnte, da sie früher sehr sumpfig war, und erst durch die bessere Cultur, Anwendung von Düngsalz und Steinkohlenschlacke**) u. s. w. einen besseren Graswuchs erhielt) hatte auf einem Spaziergange nach eben dieser Wiese auf derselben eine gallertartige Masse gefunden, und ein Arbeitsmann hatte ihm erzählt, daß er ähnliche schon häufig darauf bemerkt habe, welcher aber weder meinem Freunde, noch mir, ohneachtet ich bei botanischen Excursionen mit den Gehülfen und Schülern aus meiner Apotheke nicht selten über diese Wiese komme, jemals vorgekommen war. Mein Freund brachte mir also diese Substanz, mit dem Wunsch, über die Natur desselben ihm doch Aufklärung zu geben, da ihr sonderbares Ansehn seine Neugierde erregt hatte.

Wie ich diese Substanz sah, erinnerte ich mich alsbald der Buchner'schen Abhandlung über die sogenannte Sternschnuppen-Substanz, und da ich bei näherer Besichtigung schon im Aeufseren mehrere Verschiedenheiten zwischen beiden bemerkte, so beschloß ich eine nähere Prüfung derselben vorzunehmen, die ich nun folgen lasse.

*) Wozu sich die mit Dornstein incrustirten Dornen der Gradierwände der Salinen, wenn man ihn nicht anders benutzt, trefflich eignen. Br.

**) Ein Gemenge dieser beiden Materialien ist sehr geeignet den Graswuchs auf feuchten und sumpfigen Wiesen durch Verdrängung der Moose, der Rohr-, Sumpf- und Riedgräser, zu verbessern, wie wir hier seit geraumer Zeit aus vielen Erfahrungen wissen. Br.

Diese Substanz besaß eine sehr reine weiße Farbe, und stellte eine stark aufgequollene Masse dar, die *Buchner* sehr richtig mit aufgequollenem Traganth vergleicht; sie mochte ein Volumen von $2\frac{1}{2}$ Kubikzoll haben. Bei genauerer Ansicht fand sich, daß sie an vielen Stellen mit einer sehr feinen weißen Haut überzogen war, die nur an den mittleren Stellen zerissen schien; an solchen Stellen war der Inhalt als sehr voluminöse, gallertartige Masse aus seiner Hülle herausgetreten. Das Reißen dieser Haut war ohne Zweifel dadurch bedingt, daß ihr Inhalt, durch Absorption von Feuchtigkeit aus dem Boden der Wiese, zu sehr aufgequollen war, als daß die zarte Hülle der dadurch bewirkten Ausdehnung ihres Inhalts Widerstand leisten konnte. An solchen Stellen war auch die Haut so sehr von der Gallerte versteckt oder umhüllt, daß man kaum, oder gar keine Spuren derselben mehr wahrnehmen konnte. Eben so hatte die Gallerte hier gar keine bestimmte Form, und Spuren von Organisation waren darin durchaus nicht wahrzunehmen. Wo aber die Masse noch ihre Integrität behalten, zwar aufgequollen, aber von der Haut noch umschlossen war, zeigte sie eine wurmförmige Bildung von der Dicke eines Federkiels und darüber, statt daß da, wo die Haut gerissen war, der Inhalt in fast $\frac{3}{4}$ Zoll dicken Parthien hervortrat. Diese wurmförmige Bildung stellte durch schwache Einschnürungen mehrere kleine Abtheilungen dar, und hatte ganz das Ansehen eines Gekröses; auf der Rückseite lief ein zartes, jetzt schwärzlich braun gefärbtes Gefäß hin, welches sich in einem feinen Geäder nach der Vorderseite zu verbreitete, wo

es sich ohngefähr in der Mitte der Dicke in kleinen schwärzlichen Puncten verlor. Durch das genannte Gefäß war die Rückseite der Masse ganz zusammengezogen und nach der Peripherie hin sehr ausgedehnt, gerade wie bei einem Gekröse.

An einem trocknen Orte schrumpfte diese Masse nach und nach zusammen, verlor bald ihre weiße Farbe, wurde bräunlich gelb, sehr zähe, so daß sie sich wie Leim in Fäden ziehen liefs, und trocknete endlich zu einer hornartigen Masse ein.

In einem Platintiegel verbrannt, schwoll sie auf, schwärzte sich nach und nach, stiefs einen starken thierisch - brenzlichen Geruch aus, und hinterliefs 1,2 $\frac{2}{3}$ einer graulich weissen Asche, auf welche Wasser kaum wirkte, doch reagirte dasselbe nach einiger Zeit schwach alkalisch. In Salpetersäure löste sich die Asche völlig auf und Amoniak schlug sie als phosphorsaurer Kalk daraus nieder.

20 Gran dieser Substanz wurden in einem Wasserbade ausgetrocknet. Sie war hart und sprüde geworden; und ihr Gewicht betrug nur noch 4 Gran. Mit Wasser befeuchtet, nahm sie nach kurzer Zeit ihren vorigen Umfang und ihre weiße Farbe wieder an.

100 Gran der Substanz wurden mit 3 Unzen Wasser gekocht; sie quoll dadurch zu einem zitternden Gelee auf, welches so voluminös war, daß es fast alles Wasser mit sich verdichtet hatte. Denn als das Ganze auf eine reine, lockere Leinwand gegeben wurde, gestand es darauf, und nach mehreren Stunden war nur wenige Flüssigkeit abgetröpfelt, welche

durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker getrübt wurde.

Etwas von dieser Substanz wurde mit Alkohol geschüttelt; dieser wirkte nicht merklich darauf, entzog ihr aber Wasser, und mit Verminderung ihres Volumens verlor sie ihre Durchscheinbarkeit.

Amoniaklösung wirkte in der Kälte und Wärme nur schwach darauf; hingegen

Aetzkalkflüssigkeit in der Kälte schon sehr merklich, und nahm sie in der Wärme vollkommen auf; Neutralisation mit einer Säure schlug das Aufgelöste wieder nieder.

Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure wirkten ebenfalls schon in der Kälte darauf; in der Wärme aber fand völlige Auflösung Statt. Die Salpetersäure färbte sich etwas gelblich, die Schwefelsäure braun, die Salzsäure blieb hell.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß jene Substanz nicht eiweißartiger Natur seyn könne, sondern im Wesentlichen mit der Gallerte übereinstimme, und dem sogenannten Quellschleim ähnlich sey. Sie bestand aus

Gallertartiger Substanz	„	„	„	18,8
Thierischer Substanz	„	„	„	Spuren
Phosphorsaurem Kalk und einem Natronsalze				
mit einer organischen Säure	„	„	„	1,2
Wasser	„	„	„	80,0
				100,0.

Welcher Abstammung ist nun diese Substanz? Das Vorhandenseyn einer organischen Bildung, welches sich deutlich dabei zu erkennen gab, läßt die Meinung nicht zu, daß sie eine atmosphärisch-cosmische Bildung sey; sondern zeigt, daß sie irdischer

Natur sey und von einem Thiere herrühren müsse. Ihre auffallende Aehnlichkeit mit einem Gekröse brachte mich anfangs zu der Vermuthung, daß sie vielleicht das Darmeingeweide eines Vogels seyn könne; aber ihr Inhalt, eine reine Gallerte, die feine Haut die diese umschloß, gegen die schraffire Darmhaut, die auch nicht so außerordentlich aufquellen könnte, der Mangel aller gewöhnlichen Darmcontenta u. s. w. konnte trotz aller Aehnlichkeit, eine solche Ansicht bei näherer Untersuchung nicht rechtfertigen. Die Aehnlichkeit dieser Substanz rücksichtlich ihrer chemischen Untersuchung mit dem Laich der Frösche brachte mich daher auf den Gedanken, ob dieselbe nicht der Laich eines Thieres seyn könne. Froschlaich konnte es nicht seyn, aber wohl der aufgequollene Laich einer Schnecke, die sich häufig auf feuchten Wiesen aufhalten wie *Limax rufus*, *agrestis*, *stagnalis* u. s. w. Ich verglich die Beschreibungen, welche in dieser Rücksicht in *Cuvier's* vergleichender Anatomie, übersetzt von *Meckel* IV. S. 566, in *Oken's* Naturgeschichte III. 1 Abth. S. 309, in dessen Naturgeschichte für Schulen S. 668, in *Goldfuss's* Handb. der Zoologie I. 661 u. a. m. gegeben sind, wo ich indess über den mich zunächst interessirenden Punct, den Laich der Schnecken, wenig Aufklärung fand. Indessen bemerkt *Oken* in seiner Naturgeschichte für Schulen (a. a. O.) bei *Limax stagnalis*, „daß der Laich eine kleine 1 Zoll und 1 Linie dicke gallertartige Walze sey, worin ein Dutzend gelber, kleiner Eier stecken; daß diese *Eierstäbe* gewöhnlich an Wasserpflanzen klebten, und nach 14 Tagen bis 3 Wochen die kleinen Schnecken auskriechen.“ Ferner fährt *Oken* an,

in seinem Lehrbuche der Naturgeschichte (a. a. O.) bei *Limax*: „der Ausführungskanal der Geschlechtsblase kurz, endet im Schlauche dicht neben der Bärmutter; bei *Helix* viel länger, wie es scheint im Verhältniß der Ruthe, und die Bärmutter verbindet sich mit ihm, ehe er in den Schlauch tritt. Es ist mithin kein Zweifel daß diese Blase zu den weiblichen Theilen gehört, und vielleicht die *Gallert* zu den Eierstäben oder Kugeln hergiebt, besonders da sich diese Blase in allen Schnecken findet. Indessen ist ihr Inhalt fest, weich wie Pomade und rothbraun, weshalb man es für Purpur gehalten hat, was nicht der Fall ist.“ (Vergl. auch *Cuvier* a. a. O.) Obgleich nun die bemerkten Eierstäbe von *Limax* sehr klein sind, so läßt sich doch denken, daß unsere Substanz für Laich von *Limax rufus* oder einer andern Art gehalten werden könne, da das große Volumen, welches diese Substanz besaß, allein vom Wasser herrührte; weßwegen auch der Gehalt an festen Bestandtheilen gegen das Volum so sehr gering und der des Wassers so groß war, und diese Masse, wie wir oben bei dem Versuche mit kochendem Wasser sahen, zu einem so außerordentlich großen Volumen aufschwellen konnte. Diese meine Ansicht wurde noch dadurch bedeutend verstärkt, daß ich in einer Portion dieser Substanz, welche ich in einem Schälchen vor ein Fenster meines Studierzimmers gestellt hatte, nach mehreren Tagen eine sehr kleine ohngefähr $\frac{1}{4}$ Zoll lange nackte Schnecke (*Limax*) fand. Ich glaube daher mit Ueberzeugung die Meinung aussprechen zu können, daß die weißen gallertartigen Massen, welche man mitunter auf feuchten Wiesen findet, und die

man häufig als Sternschnuppen-Substanz anspricht, keinesweges einen atmosphärisch cosmischen Ursprung habe, sondern dem Laiche von den genannten Schnecken angehöre, welcher, obwohl in natürlichem Zustande von unbedeutender Größe, und daher der Aufmerksamkeit sich entziehend, auf feuchten Orten durch Absorption von Wasser jenes große Volumen und weiße, gallertartige Ansehen annimmt, welches so leicht die Aufmerksamkeit desjenigen in Anspruch nehmen muß, welcher solche Massen auf seinen Wegen antrifft; daß ferner die Natur dieses Laichs es bedingt, daß man denselben nur an feuchten Plätzen findet.

Ob eine wahre Sternschnuppen-Substanz je gefunden seyn möchte, bezweifle ich fast. Wer diese leuchtenden Meteore beobachtet hat, wird schwerlich der Meinung seyn, daß man den Punct, wo sie in der Dunkelheit der Nacht niederzufallen scheinen, leicht mit solcher Gewißheit auffinden würde, daß man bestimmt die vermeintliche Substanz würde selbst aufsuchen können, und, ich möchte sagen, gewiß wäre, eine vom Himmel gefallene Sternschnuppe in der Hand zu haben. Ehe dieses nicht bestimmt erwiesen, möchte es zu bezweifeln seyn, ob man über die Natur der Sternschnuppen-Substanz ein Urtheil fällen könnte. Auch die Beobachtung des oben erwähnten nordamericanischen Meteors scheint nicht ohne Zweifel zu seyn, und es möchte sich immerhin fragen, ob das Product eines feuerigen Meteors eine gallertartige Masse seyn könne?

Unsere Kenntnisse über die Sternschnuppen sind zwar durch die vortrefflichen Forschungen vom Hrn.

Professor *Brandes* in Breslau sehr erweitert; was die Natur ihrer Substanz aber betrifft, so scheint mir diese noch ganz dunkel und unenthüllt zu seyn, wenigstens halte ich es nach dieser meiner Untersuchung für gewiß, daß man die gallertartigen Massen, welche man auf Wiesen findet, *keinesweges* für das Product von Sternschnuppen halten könne.

Es bleibt mir nur noch übrig, die anscheinenden Differenzen zu berücksichtigen, welche zwischen den Resultaten der Beobachtungen der Herren *Buchner* und *Schwabe* und der meinigen Statt zu finden scheint. Die Genauigkeit, mit welcher die beiden ersteren ihre Beschreibung abgefaßt haben, erlaubt dieses auf eine genügende Weise.

Die von jenen Herren untersuchten beiden Substanzen bieten, wie ich schon oben berührt habe, verschiedene Eigenschaften dar, welche wesentlich genug sind, um beiden einen ganz verschiedenen Ursprung zuzuschreiben, so daß ich der Ansicht des Herrn *Schwabe* nicht beistimmen kann, wenn er die, von *Buchner* untersuchte, Masse der seinigen analog hält, aber gern dem Ausspruch beitrete, daß die von ihm untersuchte Substanz eine wahre Tremella gewesen sey. Was nun die *Buchner'sche* Substanz betrifft, so stimmt diese ohne Zweifel mit der von mir untersuchten vollkommen überein. Das chemische Verhalten beider ist ganz dasselbe, und der einzige wesentliche Unterschied, welcher sich zu ergeben scheint, liegt bloß darin, daß die, von *Buchner* untersuchte, Masse gar keine organische Structur mehr zu erkennen gab, während die von mir beobachtete, wie ich oben ausführlich angegeben habe,

noch deutlich alle Merkmale eines animalischen Productes an sich trug. Wenn wir aber auf das, schon oben von mir bezeichnete, Verhalten der Schneckenlaichgallerte Rücksicht nehmen, wie sie an den Stellen, wo die Haut gerissen und die aufgequollene Gallerte hervortrat, alle organische Structur durch Verschwinden und Einhüllen des Oberhäutchens verloren, und noch mehr, wenn sie mit vielem Wasser so sehr aufgequollen war: so glaube ich, daß Herr Hofra h *Buchner* diese Substanz in einem so sehr aufgequollenen Zustande vor sich hatte, wo der Inhalt alle Spuren des Oberhäutchens und des feinen Gefäßnetzes zerrissen und verdrängt hatte, und daß mithin die Beobachtung dieses verdienten Gelehrten ganz richtig ist, wenn er nun an diesen aufgequollenen Massen gar keine organische Structur mehr entdecken konnte, wozu der Grund in dem oben Angeführten deutlich enthalten ist. Daß *Buchner* diese Masse in einem wirklich weit aufgequolleneren Zustande vor sich hatte, geht schon daraus hervor, daß er darin nur 4,4% fester Substanz fand, während die von mir untersuchte noch an 20% fester Stoffe enthielt. Wenn nun an der Identität dieser beiden Substanzen nicht mehr zu zweifeln ist: so glaube ich, alles, was ich oben über die Schneckengallerte ausgesprochen habe, auch auf die von *Buchner* beobachtete sogenannte Sternschnuppen Substanz ausdehnen, und dieser einen gleichen Ursprung zuschreiben zu müssen. Ich glaube hiermit sonach die Natur der sogenannten Sternschnuppen- und Sterngallerte aufgeklärt zu haben, und zugleich ist es mir angenehm, durch diese Abhandlung die Differenzen zwischen den Beob-

achtungen *Buchner's* und *Schwab's* gehoben und gezeigt zu haben, daß die eigenthümlichen Beobachtungen beider verdienter Naturforscher vollkommen richtig sind, daß sie aber zwei ganz verschiedene Substanzen vor sich hatten.

2. *Untersuchungen eines im Jahre 1824 bei Ferrara niedergefallenen Meteorsteines.*

(A. d. *Ann. de Chimie et de Physique* T. XXXIV. [Febr. 1827] S. 132 ff. übersetzt von *Fr. W. Schweigger-Seidel.*)

I. Notiz über die chemische Zusammensetzung desselben,

von
L a u g i e r. *)

Der Meteorstein von Ferrara enthält, wie der von l'Aigle und die meisten Steine dieser Art, eine große Anzahl kleiner Kügelchen dehnbaren Eisens, die unter der Mörserkeule sich abplatteten, und hierdurch der Pülverung ihrer erdigen Bestandtheile Schwierigkeiten entgegensetzen. Indessen weicht derselbe seinem Aeußern nach von anderen Meteorsteinen dadurch ab, daß er in seinem Gefüge sehr kleine weiße Körnchen darbietet, von welchen man vorausgesetzt hat, daß sie aus einer eigenthümlichen Substanz, z. B. Leucit oder Amphigene, bestehen. Ich wünschte, ich hätte diese weißen Körner von den übrigen Bestandtheilen dieses Steines isoliren kön-

*) Im französischen Originale ist der nachfolgende Bericht *Cordier's* der Notiz *Laugier's* vorgesetzt; es schien aber zweckmäßig, beide Aufsätze in umgekehrter Ordnung einander folgen zu lassen, da *Cordier* sich häufig auf *Laugier's* Analyse bezieht, und auf diese Weise, durch Auslassung oder Abkürzung solcher Stellen, Wiederholungen vermieden werden konnten, *Schw.-Sdl.*

nen; aber die mechanische Trennung derselben war unmöglich. Durch Anwendung des Magnets wurde dieselbe jedoch, wie ich glaube, hinreichend ersetzt; $\frac{3}{7}$ des Gewichts zog dieser von dem Steinpulver aus. Offenbar mußte der Leucit, da er vom Magnet durchaus nicht angezogen wird, nothwendig im Rückstände zu finden seyn, wenn er überhaupt in diesem Steine vorhanden war.

Die Aufsuchung des Leucits in diesem Rückstände ist um so leichter, da nach der Analyse des berühmten *Klaproth* und nach der Untersuchung, welche ich bei dieser Gelegenheit mit zwei Leuciten (die ich der Güte des Herrn *Cordier* verdanke) unlängst angestellt habe, dieses Mineral, abgesehen von dem Kieselgehalt, welcher in denselben vorherrscht, aus 0,24 Alaunerde und 0,20—22 Kali bestehen. Diese Quantität ist mehr als hinreichend, um die Gegenwart jenes Minerals mit Leichtigkeit zu erkennen. Dem zu Folge liefs ich den Magnet auf 100 Theile des Ferrarischen Steines wirken; er zog $60\frac{1}{2}$ Th. davon aus. Die rückständigen $39\frac{1}{2}$ Th. gaben aber, bei Behandlung sowohl mit Säuren, als mit Barytsalzen, auch nicht die geringste Quantität von Kali oder Natron, lediglich kaum merkliche Spuren von Thonerde. Hieraus läfst sich schliessen: der Meteorstein von Ferrara enthalte weder Leucit noch eine andere Substanz, deren Basis Kali oder Natron ist.

Ich will hier nicht in das Detail der Analyse eingehen, was nur geringes Interesse bieten würde, sondern mich blofs darauf beschränken: *erstens*, die Resultate derselben anzugeben, und *zweitens*, eine

Thatsache zu erörtern, welche einen und den andern zu Irrthümern verleiten, und verhindern könnte, das Chrom in den Meteorsteinen aufzufinden, insbesondere, wenn diese nur eine sehr geringe Quantität jenes Metalls enthalten.

100 Theile des Ferrarischen Steines gaben ,

43	Eisenoxyd,
41,75	Kieselerde,
16	Bittererde,
1,50	Chromoxyd,
1,25	Nickeloxyd,
1	Schwefel.

Diese Zahlen geben eine Totalsumme von $104\frac{1}{2}$ Th.; hiervon muß man 9,2 Th. für den Sauerstoff abziehen, welche von 30 Th. im metallischen Zustande vorhandenen Eisens erfordert werden, um sie in Oxyd umzuwandeln, wodurch die wahre Totalsumme auf 95,3 Th. reducirt wird. Man sieht demnach, daß der Meteorstein von Ferrara aus den nämlichen Elementen besteht, wie die meisten der übrigen; lediglich der Nickel- und Schwefelgehalt sind etwas geringer, als dies gewöhnlich der Fall ist.

Was jene Thatsache anlangt, die ich nicht übergehen zu dürfen glaube, so bezieht sich dieselbe auf den Verlust einer gewissen Quantität von Chrom, und besonders von Kieselerde, welchen man gewöhnlich erleidet, wenn man sich damit begnügt, das chromsaure Quecksilber zu sammeln, welches, bei Hinzufügung von dem salpetersauren Quecksilberoxydul, aus der mit Salpetersäure übersetzten Lösung des chromsauren Kalis gefällt wird. In den Fällen nämlich, wo diese Lösung nur sehr geringe Menge von Chrom enthält, oder wo man etwas mehr Salpetersäure anwandte, als die Sättigung derselben

erfordert, findet entweder gar keine, oder nur theilweise Fällung Statt. Das Mittel, nicht nur den ganzen Chromgehalt, sondern auch die Antheile der Kieselerde abzuscheiden, welche vom Kali zurückgehalten werden, bestehet darin: daß man

1. die Lösung mit Ammoniak übersetzt und den Quecksilberniederschlag glühet, und

2. die Lösung nachher zur Trockne verdampft, und den Rückstand, welcher aus einem Gemenge von salpetersaurem Kali und Ammoniak bestehet, gleichfalls glühet.

Hierdurch habe ich noch gegen 0,06 Th. Kieselerde und $\frac{1}{3}$ des Chromgehalts, der gewöhnlich in den Meteorsteinen vorkommt, erhalten. Diese Antheile, welche zu sammeln wohl der Mühe lohnt, wie man sieht, sollte dies auch einige Manipulationen mehr als sonst erfordern, sind unstreitig der Hauptgrund des großen Verlustes, den man oft bei Analysen von Meteorsteinen erleidet; darum beifere ich mich die Ursache dieses Irrthums anzugeben.

II. Bericht an die Akademie der Wissenschaften,

von
C o r d i e r.

Die Akademie hat mich mit der Untersuchung eines Stückes von einem Meteorsteine beauftragt, welches ihr von unserem Collegen, Herrn *Arago*, im Namen des Herrn *Orioli* vorgelegt worden war, und das von einer der Massen herrührt, die am 15ten Januar 1824 Abends 9 $\frac{1}{2}$ Uhr, unmittelbar nach der Explosion eines feurigen Meteors, bei Ferrara niedergefallen. Dieses Stück, dessen Größe nicht sehr be-

trächtlich, (5—6 Cubikcentim.) hat bloß durch die schwarze verglaste Rinde, mit der seine Oberfläche theilweise überzogen ist, Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Meteorsteinen. Sehr unterscheidet es sich von denselben durch seine mineralogische Zusammensetzung und sein inneres Gefüge.

Es ist bekannt, daß die früher aufgefundenen Meteorsteine (bis auf ein oder zwei Ausnahmen) sämtlich als sehr feinkörnige Massen von graulicher Farbe und vollkommen steinartigem Ansehen erscheinen, in welchen fast stets Kügelchen von metallischem, mit Nickel legirten Eisen eingesprengt sind. Seit einigen Jahren sind indessen 2 oder 3 Varietäten von Meteorsteinen niedergefallen, in welchen die erdige Masse ein so grobkörniges Gefüge zeigt, daß man mit bloßen Augen unterscheiden kann, wie die einzelnen Körner, aus welchen sie gebildet, wahre Krystalle verschiedenartiger Substanzen sind, die mehreren sehr bestimmten Mineralgattungen angehören. Ich kann noch hinzufügen, daß, einer mir eigenthümlichen Untersuchung zufolge, (die ich noch nicht publiciren konnte) auch die erdige Masse aller übrigen Varietäten der Meteorsteine gleichfalls aus sehr kleinen Krystallen verschiedener Mineralgattungen zusammengesetzt ist, dergestalt daß alle diese Varietäten betrachtet werden müssen als gemischte Felsarten (*roches complexes*), von analogem Gefüge, wie diejenigen, welche von den Geognosten granitartige genannt werden. Es sind, abgesehen von der Natur ihrer mineralogischen Elemente, und von dem darin eingesprengten metallischen Eisen, wahre *mikroskopische Granite*. Dieses Resultat gilt allgemein, we-

nigstens für die große Anzahl derjenigen Meteorsteine, die ich prüfen konnte. Ungeachtet des Interesse, welches dieser Gegenstand bietet, will ich mich doch in diesem Augenblicke hierbei nicht weiter aufhalten, weil mich dies zu weit von dem Gegenstande des gegenwärtigen Berichtes abführen würde. Ich mußte aber dieses Resultat angeben, um die Eigenthümlichkeiten der mineralogischen Zusammensetzung und des Gefüges jenes Ferrarischen Meteorsteines gehörig hervortreten lassen zu können.

Auch dieser Stein ist eine wahre Felsart, aber von einer Art, welche von den übrigen Meteorsteine abweicht. Er ist entschieden porphyrartig. Dieser *meteorische Prophyr* bestehet aus einer verglasten, vollkommen schwarzen und undurchsichtigen Grundmasse, in welche kugelige Körper eines weißlichen Minerals eingesprengt sind, das ich nachher beschreiben werde. Ihr Volum beträgt $\frac{1}{2}$ — bis 1 Millimeter; auch gemeinlich sehr kleine Kügelgen von metallischem Eisen erkennt man darin, aber viel schwieriger. Kurz, das Aeufere dieses Steins, oder richtiger zu sprechen, dieser Felsart, hat große Aehnlichkeit mit gewissen Laven des Vesuvs, die aus halb verglasten Basalten bestehen, und kleine Amphigen-Krystalle umhüllen, welche nach Erstarrung der Lava, durch die Hitze, Fritten ähnlich zusammensinteren (*qui ont été fritté par la chaleur*).

Laugier hat diesen Stein analysirt. Die Resultate finden sich in beiliegender Notiz (S. 402.). Ich will die mineralogischen Elemente dieser Felsart beschreiben, und zugleich angeben, wie man etwa voraussetzen dürfte, daß die von *Laugier* aufgefundenen che-

mischen Grundstoffe in denselben vertheilt seyn möchten.

Die merkwürdigste Mineralsubstanz in diesem Steine, diejenige, welche in Gestalt kleiner, kugelförmiger, weißlicher Massen eingesprengt ist, nimmt ungefähr $\frac{17}{100}$ des ganzen Volums ein. Die einzelnen Kügelchen liegen gemeinlich in ziemlich weiter Entfernung von einander; ihr Durchschnitt zeigt nirgends eine regelmässige Begrenzung; sie sind völlig undurchsichtig, besitzen ein ausnehmend feinkörniges, frittenähnliches Gefüge und einen glasigen, matten und unebenen Bruch, gleich Amphigen-Krystallen von körniger Structur. In Hinsicht auf den Grad ihrer Schmelzbarkeit kommt sie mit diesem Mineral völlig überein; auch die Härte beider ist analog. Man hatte Grund zu der Voraussetzung, beide Substanzen seyen identisch; aber die Analyse hat diese Vermuthung völlig beseitigt. Der Amphigen ist ein Doppelsalz von kieselsaurem Kali und kieselsaurer Thonerde, in welchem die beiden Basen beinahe die Hälfte des ganzen Gewichtes ausmachen; nun hat aber *Laugier* bei seiner Analyse vergebens nach diesen beiden Grundstoffen gesucht. Nach den, durch diesen gewandten Chemiker ermittelten, Resultaten scheint es gewiss, daß die Substanz, von welcher es sich hier handelt, kieselsaure Bittererde sey, mit Kieselerde im Maximo. Sie bildet demnach eine eigenthümliche Species, welche keinem einzigen der bekannten irdischen Mineralien ähnlich ist.

Die metallischen Kügelchen des Ferrarischen Felses sind meist nur mikroskopisch; nur einige erreichen die Dicke eines Millimeters. Ihr Menge-

verhältniß läßt sich nicht genau angeben; es scheint jedoch, als dürfe man es nicht größer schätzen als $\frac{8}{100}$ des ganzen Volums. Ihre Oberfläche ist gemeinlich incrustirt mit der verglasten Substanz, in welcher sie eingesprengt sind; im Innern besitzen sie eine graulich weiße Farbe. Dieses Metall ist härter als Eisen; von einer Stahlspitze läßt es sich nur schwierig ritzen; Feilstriche nehmen einen lebhaften Glanz an. Gemäß der Analyse *Laugier's* und der bekannten Zusammensetzung meteorischer Eisenmassen überhaupt, darf man der Meinung seyn, daß diese Substanz eine Legirung sey von Eisen mit einer sehr geringen Menge Nickel, Chrom und Schwefel.

Was die verglaste Masse dieser Felsart anlangt, so befindet sich diese, wie ich schon oben gesagt habe, im Zustande eines vollkommen schwarzen und undurchsichtigen Emails. Ihr Bruch ist uneben und von geringem Glanze. Ihr Aeufseres erinnert an das der vulkanischen, mit dem Basalte verwandten, Gläser, die ich unter dem Namen „*Gallinace*“ kennen gelehrt habe. Ihre Härte ist mittelmäßig, sie ist leicht zerbrechlich. Vom Magnet wird ihr Staub beinahe vollständig angezogen, der metallischen Eisentheilen wegen, welche demselben mechanisch beige-mengt sind. Vor dem Löthrohre schmilzt sie leicht und liefert ein eben so gefärbtes Email mit matter Oberfläche. Der Analyse *Laugier's* zufolge, und in Gemäßheit der äußeren Kennzeichen, läßt sich daran nicht zweifeln, daß diese Substanz eine Mengung sey — vielleicht auch eine chemische Verbindung — von Kieselerde mit Eisenoxydul und Magnesia. Sie besitzt demnach Verwandtschaft mit dem Peridot, da

dieses Mineral gleichfalls ein kieselsaures Salz mit Eisen und Bittererde ist; aber in den Verhältnissen dieser Bestandtheile weichen beide außerordentlich von einander ab. Mithin ist die verglaste Substanz des Meteorsteins von Ferrara eine ganz eigenthümliche, ohne Analogie unter den bekannten Mineralen.

Noch will ich endlich hier beifügen, daß ich, bei Untersuchung des oben beschriebenen weißen Minerals durch das Mikroskop, im Innern der kleinen Massen, aus welchen es bestehet, und unabhängig von einigen Theilchen metallischen Eisens, sehr kleine grüne Krystalle bemerkt habe, die etwas weniger als $\frac{1}{20}$ Millimeter Dicke zeigten, und den Charakteren, die sich erkennen ließen, zufolge, zum Pyroxen zu gehören schienen. Das Vorkommen dieser kleinen Krystalle mitten in dem weißlichen Minerale ist ein Umstand, der ganz demjenigen analog, welcher oft bei den gewöhnlichen, durch Krystallisation entstandenen Felsarten, und namentlich den Laven, angetroffen wird. Uebrigens ist es begreiflich, daß die chemische Zusammensetzung dieser kleinen Krystalle, von welcher Art diese auch seyn möge, keinen bemerkbaren Einfluß auf die Resultate der Analyse ausüben konnte.

Faßt man die Charaktere der meteorischen Felsart von Ferrara, unter diesem Gesichtspuncte, im Allgemeinen ins Auge: so wird man nicht leicht daran zweifeln können, daß die ursprüngliche Masse der Feuerkugel nach Art der Laven erstarrt sey, d. h. durch Abkühlung, und daß demnach dieses Starrwerden Statt gefunden haben müsse schon vor dem Eintreten in unsere Atmosphäre. Diese Folgerung steht im Einklange

mit dem, was sich, in der nämlichen Beziehung, hinsichtlich aller übrigen Feuerkugeln voraussetzen läßt.

Kurz, der meteorische Felsstein von Ferrara ist chemisch zusammengesetzt, wie die meisten den übrigen Meteorsteine; aber der größte Theil der chemischen Grundstoffe ist auf eine abweichende Weise untereinander verbunden. Von den vier Mineralsubstanzen, welche aus dieser Verbindung hervorgingen, scheint nur eine einzige dem in der Erde vorkommenden Mineralien analog zu seyn. Diese verschiedenen Substanzen sind in einer Form zusammengetreten, welche bisher noch nicht bei den Meteorsteinen beobachtet worden, in der Form porphyrartiger Felsen nämlich; und hieraus geht die Nothwendigkeit hervor, eine neue Gattung in der methodischen Classification der sonderbaren Producte, welche wir von Zeit zu Zeit aus den Räumen des Himmels empfangen, aufzustellen. Endlich bestätigen die Schlüsse, welche sich aus den Charakteren dieser Felsart ableiten lassen, die wahrscheinlichen Vermuthungen, welche wir schon vorher hegten, über den Grad der Festigkeit und die niedrige Temperatur welche die Feuerkugeln besitzen, wenn sie in der Atmosphäre der Erde anlangen.

Elektricität und Elektromagnetismus.

1. Ueber elektrische und magnetische Drehungen,

von

Charles Babbage.

(Aus den *Philosoph. Transact.* 1826. Part. III. p. 494 ff. übers.
von L. F. Kämtz.)

Die bekannte Thatsache, daß künstliche Magnete verstärkt werden, wenn man die Last, welche sie tragen, allmählig vergrößert, nebst dem Umstande, daß Stücke von Eisen oder Stahl, welche dem Einflusse eines Magneten ausgesetzt waren, ihren Magnetismus weder auf der Stelle erhalten, noch augenblicklich wieder verlieren, veranlaßten mich die Erfahrungen *Barlow's* „über den temporären Magnetismus, welchen Stahlkörper durch Drehung erhalten“ *) ohne Annahme einer neuen Eigenschaft der Materie zu erklären, und zugleich dieselbe Betrachtung, daß nämlich einige Zeit nöthig sey, wenn ein Körper magnetisch werden, oder seinen Magnetismus verlieren soll, auf die merkwürdigen Versuche *Arago's* anzuwenden. Diese Ansichten sind in einem Aufsätze in den *Philos. Trans.* für 1825 mitgetheilt, worin zugleich die Bemerkungen enthalten sind, welche sich Herrn *Herschel* und mir bei Wiederholung dieser Versuche darboten. **)

*) *Philos. Transact.* 1825.

**) Vgl. die Zusammenstellung dieser und verwandter Abhandlungen auszugsweise im Jahrb. 1826. 167 u. ff.; andere, in diesen Kreis gehörige, Untersuchungen sollen nächstens im Zusammenhange nachgeliefert werden. *d. Red.*

Da die dort gegebene Erklärung mit den sogleich zu erzählenden Versuchen in einigem Zusammenhange steht, da ferner diese mit in der Absicht angestellt wurden, um dem erwähnten Grundsatz eine größere Evidenz zu geben, so will ich hier in aller Kürze an den Einfluß erinnern, welchen die Zeit auf mehrere magnetische Erscheinungen äußert, deren Erzeugung von der Bewegung eines Theils des angewandten Apparates abhängig ist.

Bezeichnet N^*) (Taf. III. Fig. 6.) den Nordpol eines Magneten, welcher sich über einer Platte AB von unbestimmter Größe und Gestalt, aus Eisen, oder einer andern des Magnetismus fähigen Substanz, befindet, so zeigt sich in dem unmittelbar unter N liegenden Punkte S ein, durch Vertheilung hervorgerufener, südlicher Pol. Beide Pole ziehen einander an, und wenn sie verhindert werden, sich direct gegen einander zu bewegen, so kann die Bewegung auch nach keiner andern Richtung erfolgen. Der Punkt S , welcher sich unmittelbar unter N befindet, hat die stärkste Südpolarität, aber auch andere benachbarte Punkte werden, obgleich in geringerem Grade, magnetisch. Zieht man in dem Punkte S eine Ordinate SK , welche der Größe des Magnetismus proportional ist, und richtet eben so in jedem andern Punkte der Linie AB , Ordinaten auf, deren jede die magnetische Intensität desselben bezeichnet: so ergiebt sich durch Verbindung der Endpunkte dieser Ordinaten, eine Kurve EKF , welche die magnetische Kraft der Platte bezeichnet, und so beschaffen ist, daß in gleichen Entfernungen CS , DS vom

*) S. d. Kupfertafel zum vor. Hefte.

d. Red.

vom Puncte S auf beiden Seiten die Ordinaten EC und FD gleich sind.

Wird nun die Platte nach der Richtung AB bewegt, und erhält, oder verliert dieselbe ihren Magnetismus nicht in einem Momente, dann sind die Ordinaten in gleichen Abständen von S nicht gleich; denn der Punct D ist vermöge der Bewegung der Platte, eben durch den Punct S hindurch gegangen, welcher weit näher an der Quelle des Magnetismus liegt, wo die Stärke der erlangten Kraft mit S bezeichnet wurde. Da dieser erlangte Magnetismus nicht sogleich verschwindet, so behält dieser Punct offenbar noch einige Kraft, wenn er in D ankommt, und es ist daher die Ordinate DG viel gröfser, als wenn die Platte sich in Ruhe befindet; die Kurve EKG also, welche die magnetische Kraft der bewegten Platte bezeichnet, wird folglich nach der Seite hin, gegen welche die Bewegung gerichtet ist, auferhalb der Kurve der Intensitäten im Zustande der Ruhe liegen. Wenn demnach die Platte in Bewegung ist, so ist die Kraft, welche durch den Flächeninhalt der Kurve gemessen wird, auf der einen Seite gröfser als auf der andern; die Platte wird sich deshalb bestreben den Punct N nach der Seite hinzuziehen, gegen welche sie sich bewegt. Die Puncte, welche nicht vertical unter dem Pole N durchgegangen sind, haben allerdings einen geringeren Magnetismus, als im Zustande der Ruhe, denn sind dieselben an einer bestimmten Stelle angelangt, so haben sie nicht Zeit allen Magnetismus aufzunehmen, welchen sie erhalten hätten, wenn sie länger an diesem Puncte geblieben wären. Hat die bewegte Platte eine kreisförmige

Gestalt und bildet der Magnet den Hebel einer Drehwage, so wird dieses stete Streben eines jeden Punctes der Platte, den Pol N in der Richtung seiner Bewegung mit sich fort zu ziehen, von jedem folgenden wiederholt: so daß hierdurch endlich in dem oberen Magneten eine Bewegung erzeugt wird, selbst dann, wenn die anziehende Kraft des drehenden Körpers so schwach ist, daß man dieselbe auf keine andere Art entdecken kann.

Es muß bemerkt werden, daß bei dieser Analyse der Wirkung eines Magneten auf einen, des Magnetismus fähigen, bewegten Körper, kein Antheil der Wirkung auf Rechnung der Geschwindigkeit gesetzt worden ist, mit welchen das, die Anziehung unmittelbar erzeugende Agens *) von dem ersten zum zweiten übergeht; die Natur dieser Wirkung ist daher derjenigen nicht analog, welche die Aberration des Lichtes erzeugt.

Der wesentliche Umstand bei Erzeugung der Drehung des aufgehängten Magneten liegt darin, daß der Körper, welcher sich unter demselben bewegt, seinen Magnetismus in einer bestimmten Zeit und nicht augenblicklich erhält. Wenn es daher noch irgend eine andere anziehende oder abstoßende Kraft in der Materie giebt, welche anderen in der Nähe be-

*) Es ist schwer, über einen physikalischen Gegenstand zu schreiben, ohne Ausdrücke zu gebrauchen, welche mit den, zur Zeit herrschenden, physikalischen Theorien mehr oder weniger im Zusammenhange stehen. In der vorliegenden Abhandlung ist es keinesweges meine Absicht, irgend eine Meinung über die gegenwärtig angenommenen Hypothesen abzugeben, sondern ich will bloß die von mir gefundenen Thatsachen, so wie die Folgerungen, welche ich aus denselben zog, mittheilen.

findlichen Körpern mitgetheilt werden kann; wenn ferner zu dieser Mittheilung einige Zeit erforderlich ist, und wenn endlich die mitgetheilte Kraft nicht sogleich nach Entfernung der Ursache verschwindet: so scheint es sehr wahrscheinlich zu seyn, daß diese Eigenschaft der Materie in die obige Schlussfolge für den Magnetismus substituirt werden könnte, daß also auch dieselben Folgerungen gelten müssen, und daß sich ähnliche Resultate ergeben werden. Als ich die bekannten Eigenschaften der Materie überdachte, so glaubte ich, daß die Elektrizität die einzige wäre, welche diesen Bedingungen genügen könnte; unvollkommene Leiter in der Nähe elektrisirter Körper kommen nicht augenblicklich in den Zustand des elektrischen Gleichgewichtes; und wenn die Vertheilung dergestalt erfolgt ist, wie es ihre Lage erfordert, so kehren sie, nach Entfernung von dem elektrisirten Körper, nicht sogleich in ihren früheren Zustand zurück. Ich stellte zur Prüfung dieser Ansicht folgende Versuche an.

Versuch I. Es ward aus dünnem Messingblech eine Nadel verfertigt, von der Gestalt in Fig. 10. (Taf. III); welche zwei kreisförmige Enden von 1,25 Zoll Durchmesser hatte, und deren Mittelpuncte 3,1 Zoll von einander abstanden; ihre Ränder wurden mit Siegellack überzogen. Sodann wurde eine zweite, der vorigen ähnliche, aber um ein Drittel größere, Nadel verfertigt. Die eine dieser Nadeln wurde an einem mehre Fuß langen Seidenfaden befestigt, so daß sie 0,25 Zoll über einer kreisförmigen Glasplatte hing, welche einen Durchmesser von 6 Zoll hatte, und die mittelst Siegellack auf einer Scheibe

von Buchsbäumholz von 2,5 Zoll Durchmesser aufge kittet war; diese letztere war auf eine hölzerne Axe geschraubt. Weder der Nadel, noch der Glasscheibe wurde Electricität mitgetheilt, diejenige ausgenommen, welche durch das Aufkitten der Glasscheibe mit Siegelack auf die Holzscheibe und dem Ueberziehen der Nadelränder mit Lack etwa hervorgerufen worden seyn konnte. Die Glasscheibe wurde so gedreht, daß sie etwa 38 Umläufe um ihre Axe in einer Minute machte; es zeigte sich eine schwache Bewegung der Nadel nach derselben Richtung.

Versuch 2. Es wurde eine Stange Siegelack gerieben und zwei oder dreimal an die Nadel in demselben Apparate gehalten, so daß diese etwas geladen wurde. Als dieselbe völlig in Ruhe gekommen war, wurde die Glasscheibe langsamer als im vorigen Falle gedreht; die Nadel bewegte sich in der Richtung der Drehung und folgte der Glasscheibe. Da ein gegenwärtiger Freund glaubte, daß diese Erscheinung ihren Grund in der Bewegung der Luft haben möchte, so wurde die elektrische Ladung der Nadel verstärkt und die Drehungsgeschwindigkeit vermindert; die Ablenkung der Nadel war eben so wie vorher, nur erfolgte dieselbe schneller. Um auch jeden Verdacht auf den Einfluß einer Drehung des gewirnten Seidenfadens (*as to the influence of any twist in the silk*) zu entfernen, liefs ich die Scheibe, als die Nadel in Bewegung gesetzt war, nach der entgegengesetzten Richtung drehen; nach kurzer Zeit kam die Nadel in Ruhe, und darauf bewegte sich dieselbe nach der anderen Seite.

Um indessen den Einfluß, welchen die Bewe-

gung der Luft dabei ausüben konnte, genügender zu bestimmen, wurde folgender Versuch angestellt.

Versuch 3. Ich liefs den Apparat einige Stunden in Ruhe, damit die Elektrizität seiner Theile so viel als möglich sich zerstreuen möchte. Hierauf wurde die Glasscheibe mit großer Schnelligkeit gedreht; es zeigte sich auch nicht der geringste Einfluß auf die Nadel.

Versuch 4. Die Nadel wurde jetzt elektrisirt, und als, unter übrigens gleichen Umständen, der Glasplatte dieselbe Geschwindigkeit gegeben wurde, folgte die Nadel langsam. Als verschiedene Grade der Geschwindigkeit versucht wurden, so zeigte sich, daß die Einwirkung der Glasplatte auf die Nadel stets desto größer wurde, je langsamer sich die Platte bewegte. Wurde die Scheibe etwa fünfmal in der Minute gedreht, so war die Wirkung sehr stark.

Versuch 5. Es wurde eine Stange Siegelack gerieben und dann statt der Nadel an den Seidenfaden befestigt, so daß sie einen Abstand von ungefähr einem halben Zolle von der Glasscheibe hatte. Wurde die Glasplatte langsam bewegt, so folgte diese Stange in derselben Richtung und drehte sich ungeachtet des Widerstandes des Fadens oftmals herum; wurde die Platte aber sehr schnell gedreht, so blieb die Stange fast ruhig stehen.

Versuch 6. Es wurde ein neuer, in Fig. 9. (Taf. III.) abgebildeter, Apparat construirt. Er bestand aus einer kreisförmigen Holzscheibe *AB* von 9 Zoll Durchmesser, in deren Mitte sich ein Loch von 1,5 Zoll Durchmesser befand; diese Scheibe wurde von drei Stützen getragen, von welchen nur

zwei, *C* und *D*, in der Figur abgebildet sind. Hier-
 auf wurde aus dicken Brettern (*millboard*) ein Cylin-
 der *FG* von 5 Zoll Höhe zusammengeleimt und an
 dem Brette *AB* befestigt. In zwei sehr kleinen Fal-
 zen seines oberen Theiles ruhte eine schmale Brücke
 von Glas oder Holz *bb*, welche dazu diente, eine
 Nadel zu tragen. Nahe an der Spitze desselben be-
 fand sich ein kreisförmiger Ring von Pappe, *cc*,
 welcher einen, in Grade getheilten, Kreis trug. Auf
 der Spitze desselben lag ein viereckiges Brett, *PP*,
 in welchem sich eine Oeffnung befand, welche et-
 was kleiner war, als der Durchmesser des Cylin-
 ders. Auf dieses wurde ein anderer Cylinder von
 dicken Brettern *QQ* gestellt, dessen Durchmes-
 ser etwas größer war, und der eine Höhe von $2\frac{3}{4}$ Z.
 hatte. Auf die Außenseite von diesem wurde ein
 dritter Cylinder gepast, um vermittelst desselben
 Schirme von Mousselin oder anderen Stoffen unter den
 oberen Cylinder hinweg über den oberen Rand des
 unteren zu spannen.

Durch die Oeffnung in der Mitte der hölzernen
 Platte *AB* stieg eine stählerne Axe, welche sich in
 einem messingenen Gestelle bewegte, in den Cylin-
 der hinauf; das Gestell war durch Schrauben an ei-
 nen hölzernen Block *S* befestigt. An dem untern
 Ende der Axe befand sich eine Rolle *H*, welche durch
 Verbindung mit einer Kurbel in Bewegung gesetzt
 werden konnte. An dem oberen Ende dieser Axe
 befand sich eine Messingscheibe *K* von 2 Zoll im
 Durchmesser, an welcher eine hölzerne Platte *L*
 von 5 Zoll Durchmesser befestigt war. Drei höl-
 zerne Schrauben *ada* stiegen von dieser Platte in die

Höhe und trugen die Scheibe *M*, auf welcher die Versuche angestellt werden sollten.

Eine Nadel von Pappe, welche mit Siegelack überzogen wurde und in deren Mitte sich ein Achathütchen befand, wurde auf eine stählerne Nähnaedel gestellt, welche in einer hölzernen Brücke von 8,05 Quadratzoll befestigt war. Eine Glasplatte wurde unter derselben herumgedreht. Folgende Tafel zeigt die Zeiten, in welchen die verschiedenen Umdrehungen erfolgten.

Wenn die Glasscheibe 26½ Mal in der Minute herumgedreht wurde.			Wenn die Glasscheibe 19½ Mal in der Minute herumgedreht wurde.		
Anzahl der Umdrehungen	Zeit	Unterschied	Anzahl der Umdrehungen	Zeit	Unterschied
0	21' 0"		0	34' 0"	
0,25	21 49	49"	0,25	34 52	52"
0,5	22 15	26	0,5	35 20	28
0,75	22 30	15	0,75	35 37	17
		15			15
1	22 45		1	35 52	
2	23 27	42	2	36 50	45
3	24 2	35	3	37 35	43
4	24 37	35	4	38 18	40
5	25 10	33	5	38 58	39
6	25 42	32	6	39 37	38
7	26 12	32	7	40 15	40
8	26 44	29	8	40 55	40
9	27 16	28	9	41 35	48
10	27 48	30	10	42 18	41

Bei dem letzten Versuche mag bei der siebenten Umdrehung ein vorüberfahrender Wagen Ursache zu einer geringen Störung gewesen seyn.

Versuch 7. Eine dünne Kupferplatte, wie sie zum Kupferstechen angewandt wird, von etwa 7 Zoll im Durchmesser, wurde mit Wachs auf die im Versuch 1. gebrauchte Glasscheibe geklebt; ich bedien-

te mich desselben Apparates, über welchem eine Nadel von Siegellack hing; als die Kupferplatte schnell gedreht wurde, folgte die Nadel und drehte sich zweimal herum. Mehrere Platten von Blei, Zinn, Messing und Kupfer wurden versucht, die Resultate waren stets ähnlich.

Sodann stellte ich einen kleinen, zuvor geriebenen, Elektrophor auf die drei Schrauben *ada*, Fig. 9 (Taf. III.), um eine stärkere und dauerndere Elektricität zu erhalten; auf diesen wurde die Kupferplatte gelegt. Ein sehr dünner Glasstreifen, *bb* bildete einen Steg, auf dessen Mitte verschiedene Nadeln gestellt wurden. Der Erfolg war nicht stets derselbe und die ungleiche Vertheilung der Elektricität auf dem Elektrophor, nebst der Wirkung des gläsernen Steges, schienen die Ursache von sehr verwickelten Resultaten zu seyn. Ich will hier nur einen dieser Versuche bis ins Einzelne verfolgen.

Versuch 8. Der eben beschriebene Apparat wurde mit dem Elektrophor, jedoch ohne Kupferplatte, in Anwendung gesetzt, und eine Nadel von dünnem Messing, deren Gestalt der im ersten Versuche ähnlich war, vermittelt eines Achathütchens, auf eine feine, mit Wachs auf den gläsernen Steg geklebte, Nadelspitze gestellt. Die Messingnadel machte mit dem gläsernen Stege nahe einen rechten Winkel (genau einen Winkel von 98°).

Wurde der Elektrophor langsam gedreht, so bewegte sich auch die Messingnadel sogleich nach derselben Richtung um etwa 10° fort, blieb dann stehen, kehrte hierauf in ihre ursprüngliche Lage zurück, und fixirte sich nach wenigen Schwingungen

bei einem Punkte, 2° vorwärts von ihrer ursprünglichen Lage. Als hierauf die Drehungsgeschwindigkeit vergrößert wurde, so rückte die Nadel aufs Neue vorwärts und fixirte sich $3\frac{1}{2}^\circ$ bis 4° vorwärts von ihrer ersten Lage. Als hierauf die Geschwindigkeit aufs Neue beträchtlich vergrößert wurde, so fing die Nadel an in der Verticalebene zu oscilliren und rückte bis 9° oder 10° vor, wo sie mit Ausnahme der verticalen Oscillationen ruhig stehen blieb.

Die Geschwindigkeit wurde aufs Neue vergrößert; der Punkt, bei welchem die Nadel jetzt stehen blieb, war 12° von ihrer ursprünglichen Lage beim Anfange des Versuches entfernt. Als die Bewegung aufhörte, so rückte die Nadel auf 115° fort und blieb hier stehen.

Die Erklärung dieser Versuche ist der, welche ich oben für die magnetischen Erscheinungen gegeben habe, völlig ähnlich. Es scheint sehr wahrscheinlich, daß die durch Vertheilung erzeugte Elektricität nicht *sogleich* verschwindet, wenn der vertheilende Körper entfernt wird; sie wird auch nicht *sogleich* bis zu der vollen Stärke erregt, welche die Umstände überhaupt zulassen, wenn man einem elektrisirten Körper in die Nähe eines unelektrisirten bringt. Nimmt man diesen Grundsatz an, so läßt sich dasselbe Raisonement, welches im Anfange dieser Abhandlung gegeben wurde, auf die durch Elektricität erzeugten Bewegungen eben so gut anwenden, als auf diejenigen, deren Ursache der Magnetismus ist.

Man hat die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Elektricität bewegt, als einen Einwurf gegen die

se Erklärung angeführt; die ungeheure Geschwindigkeit, mit welcher die Metalle jenes Fluidum leiten, macht es schwer anzunehmen, daß die Bewegungen, welche bei diesen Versuchen in Anwendung kommen, mit der der Elektrizität durchaus verglichen werden können. Zwei Umstände jedoch mögen diese Schwierigkeit bei der Erklärung einigermaßen heben. Es sind nämlich die hier in Thätigkeit gesetzten Kräfte sehr schwach, jedoch wirken sie vermöge der Einrichtung des Apparates eine beträchtliche Zeit hindurch auf eine constante Weise und nach derselben Richtung; auf diese Art erhalten sie durch die Fortdauer ihrer totalen Wirkung eine Kraft, welche bei weitem größer ist, als die unendlich kleine, welche durch die vorübergehende Wirkung eines jeden Theiles erzeugt wird. Ferner, obgleich die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine sehr starke Elektrizität durch gute Leiter bewegt, sehr groß ist, so kenne ich doch keine Versuche, welche beweisen, daß die kleinen Ungleichheiten, die sich bei Körpern zeigen, in welche durch Vertheilung von einem in der Nähe befindlichen Körper sehr schwache Elektrizität erregt worden, auch mit derselben Geschwindigkeit entfernt werden. Die Analogie mit einem Fluido, welches sich in ähnlichen Umständen befindet, läßt uns schließen, daß, wenn die Abweichungen vom Niveau klein sind, die Herstellung desselben viel langsamer erfolge.

Obleich ich mich durch die obigen Versuche, welche unter verschiedenen Umständen häufig wiederholt wurden, hinreichend überzeugt hatte, daß die beobachteten Drehungen keinesweges von Luft-

strömungen herrührten, welche durch die Drehung des Apparates erzeugt worden, so wollte ich doch den Erfolg untersuchen, welcher sich zeigen würde, wenn ich einen Schirm anbrächte. Ich hing zu dem Behufe die von mir gebrauchten Nadeln an einem Silberdrahte von $\frac{1}{700}$ Zoll Durchmesser und etwa zwei Fuß Länge, welcher durch eine Glasröhre ging, die sich über der Mitte des in Fig. 9. abgebildeten Apparates befand. Diese Röhre und der in derselben befindliche Draht gingen durch eine kreisförmige Oeffnung in der Mitte der Glasplatte *R*; der Steg *bb* wurde entfernt und ein Schirm von feinem Mousselin quer über den Boden des niedrigeren Cylinders *Q* mittelst des äußeren Cylinders ausgespannt. Schirm und Nadel wurden gelegentlich mit anderen vertauscht.

Versuch 9. Eine Messingnadel, an deren einem Ende ein feiner Faden von gesponnenem Glase mit etwas Siegelack festgeklebt worden, wurde an dem Silberdrahte befestigt, so, daß sie bis etwa auf $\frac{1}{8}$ Zoll über einem Schirm von grober (nicht seidener) Gaze herab hing. Eine Zinnscheibe von 4 Zoll Durchmesser wurde auf die Schrauben gelegt, so, daß sie sich $\frac{3}{16}$ Z. unter dem Schirm von Gaze befand. Weder die Nadel noch die Scheibe war elektrisirt; beide waren vollkommen vor Luftströmen geschützt, welche in dem Zimmer vorhanden seyn konnte, in welchem die Versuche angestellt wurden.

Die drei ersten Oscillationen der Nadel waren

1	127,8,
2	126
3	127,8.

Hierauf wurde die Scheibe in Bewegung gesetzt, so daß sie sich 78 mal in einer Minute herumdrehte.

Nach sechs Minuten zeigte die Nadel noch kein Resultat, welches von denen abwich, die vor der Drehung beobachtet worden waren. Dieses scheint zu beweisen, daß die Wirkung der Luft, wenn sie durch den Schirm getrieben wird, unmerklich ist.

Versuch 10. Es wurde ein Schirm von grober Gaze $\frac{1}{8}$ Zoll hoch über die Zinnscheibe gestellt und dann eine elektrisirte Nadel von Siegellack statt der messingenen genommen. Ich beobachtete die Weite der Oscillationen; und wurde hierauf die Zinnplatte in Bewegung gesetzt, so fand ich zu meinem Erstaunen, daß der Bogen bei der Rückkehr (in der der Bewegung der Platte entgegengesetzten Richtung) zunahm, gemeinlich bei der ersten und fast constant bei der zweiten Oscillation, während der Bogen nach der Richtung der Bewegung kleiner wurde.

Anfänglich schrieb ich dieses höchst unerwartete Resultat einem Beobachtungsfehler zu; als ich aber den Versuch mehrmals wiederholt und den größten Fehler bestimmt hatte, welchen die von mir gebrauchten Mittel zuließen, selbst wenn sie nicht mit aller Sorgfalt angewendet wurden, so fand ich, daß ein halber Grad der größte Fehler war, welcher beim Ablesen begangen werden konnte, während diese rückgängige Bewegung in manchen Fällen drei, vier oder fünf Grad betrug, so daß die beobachtete Größe vier bis acht Mal größer war, als der größte mögliche Fehler, selbst wenn man annehmen wollte, daß dieser Fehler auf beiden Seiten begangen worden. Zwar bemerkte ich diese rückgängige Bewegung nicht immer, aber unter zwanzig Versuchen, wo die Nadel, der Schirm und die Platte nicht immer dieselben

relativen Entfernungen von einander hatten, nahm ich sie siebzehn Mal wahr. Hierauf suchte ich ein Verfahren aufzufinden, die ungleiche Vertheilung der Elektrizität auf der Metallplatte zu vergrößern, im Fall diese nämlich Ursach der Erscheinung wäre. Ich verfertigte daher eine sehr kleine Lampe, welche, angezündet, auf das Stativ *L* an dem drehenden Apparate gestellt werden konnte, so daß sie sich unmittelbar unter der Kupferplatte befand. Späterhin fand ich, daß es bequemer sey, in dem unteren Cylinder ein Loch anzubringen, welches sich dem die Lampe tragenden Stative gerade gegenüber befand, um durch dieses die Lampe anzuzünden. Diese Oeffnung wurde dann durch ein Glimmerblättchen verschlossen, welches auf einem Papiere befestigt war.

Versuch 11. Ein Stäbchen von Siegellack wurde an dem Silberdrabte über einem Schirm aus feinem Mousselin befestigt; die Zinnplatte befand sich nahe über der Lampe und unter dem Schirme. Sodann wurden folgende Beobachtungen angestellt:

Oscillationen der Nadel	Differenz	Halbe Differenz	Mittlerer Punkt
R 16°			
L 18	2°	1°	17°
Die Lampe wurde jetzt angezündet.			
R 18,5			
L 25	9,5	4,75	20,25
R 18			
L 31	13	6,5	24,5
R 14			
L 34	20	10	24

Oscillationen der Nadel	Differenz	Halbe Differenz	Mittlerer Punct
R 14 ,25°			
L 33 ,2	19°	9,5°	23,7°
R 16			
L 23	12	6	22
R 21			
L 25	4	2	23
R 20			
L 29	9	4,5	24,5

Das Siegelack wurde jetzt warm und weich, so daß der Glasfaden die Theilung berührte. Die Lampe nebst der Zinnplatte wurden 56 Mal in der Minute herumdreht.

Versuch 12. Ich bediente mich desselben Apparates, nahm jedoch eine Nadel aus Messing statt der aus Siegelack; es hing dieselbe bis auf $\frac{1}{2}$ Zoll über dem Schirme aus feinem Mousselin herab, welcher selbst $\frac{1}{8}$ Zoll hoch über der Zinnplatte befestigt war; diese Entfernungen waren also dieselben wie im 11ten Versuche. Die Platte und Lampe machten 56 Umdrehungen in der Minute.

Die Beobachtungen wurden eben so angestellt wie im letzten Versuche. Befand sich der Apparat in Ruhe, so zeigte die Nadel auf 2°.

Oscillationen	Differenz	Halbe Differenz	Mittlerer Punkt
R 0°			
L 4°	4°	2°	2°
Die Lampe wurde angezündet und die Platte gedreht.			
R - 0,5	11	5,5	5
L + 10,5	13,5	6,75	5,25
R - 1,5	18,5	9,25	1,25
L + 12	18,5	9,25	1,25
R - 8	9,8	4,9	- 0,9
L + 10,5	9,5	4,75	+ 1,75
R - 5,3	19,0	9,5	0
L + 4	25,5	12,75	- 0,75
R - 3	32	16	+ 1,0
L + 6,5	26	13	- 1,0
R - 9,5	20	10	- 1,0
L + 9,5			
R - 13,5			
L + 12			
R - 15			
L + 17			
R - 14			
L + 12			
R - 11			
L + 9			

Die Lampe brannte mit einer sehr schwachen Flamme von $\frac{3}{16}$ Zoll Länge, und ihre Spitze befand sich etwa $\frac{1}{8}$ Zoll unter der Zinnscheibe; es wurde dieselbe mit einem kleinen Stäbchen angezündet, welches mit einer Flamme brannte, die in der kurzen Zeit, wo es unter der Platte war, eine stärkere Hitze

erzeugte als die Lampe. Dieser Versuch dauerte etwa zwanzig Minuten.

Versuch 13. Es wurde dieselbe Messingnadel in demselben Apparate angewandt; die Distanzen blieben alle dieselben, aber der Docht der Lampe wurde etwas herausgezogen, so daß sie mit einer helleren Flamme brannte.

Oscillation der Nadel	Unterschied	Halber Unterschied	Mittlerer Punkt
L 0°	2°	1°	1°
R 2°			
Die Lampe wurde angezündet und in Bewegung gesetzt.			
L - 0,5	7,5	3,75	- 1,25
R + 2,5			
L - 1	7,5	3,75	+ 2,75
R + 6,5			
L - 3,5	10,0	5,0	+ 1,5
R + 6,5			
L - 5,0	12,0	6,0	+ 1
R + 7,0			
L - 4,5	10,5	5,25	+ 0,75
R + 6,0			
L - 3,5	13,0	6,5	+ 3,0
R + 9,5			
L - 5,4	9,9	4,95	- 0,45
R + 4,5			
L - 4,5	8,5	4,25	- 0,25
R + 4,0			
L - 2,0	7,5	3,75	+ 1,75
R + 5,5			
L - 3,0	10,0	5,0	+ 2,0
R + 7,0			

Oscillation der Nadel	Unterschied	Halber Unterschied	Mittlerer Punct
L — 4,0°	10,0°	5,0°	+ 1,0°
R + 6,0			
L — 4,0	10,0	5,0	+ 1,0
R + 6,0			
L — 8,5	12,5	6,25	+ 2,75
R + 9,0			
L — 10,0	21,5	10,75	+ 0,75
R + 11,5			
L — 6,5	16,5	8,25	+ 1,75
R + 10,0			
L — 6,0	11,0	5,5	— 0,5
R + 5,0			
L — 8,0	23,0	11,5	+ 3,5
R + 15,0			
L — 14,5	30,5	15,25	+ 0,75
R + 16,0			
L — 15,0	32,5	16,25	+ 1,25
R + 17,5			
L — 19,5	36,5	18,25	— 1,25
R + 17,0			

Bald nach dem Anfange des Versuches zeigte sich in dem Gefäße ein Nebel, welcher etwa 5 oder 6 Minuten dauerte: dieses geschah auch sehr häufig bei den übrigen Versuchen. Die Dauer der Beobachtungen betrug in den beiden vorigen Versuchen etwa 25 Minuten.

Aus der Spalte, welche der mittlere Punct der Nadel anzeigt, wage ich keinen sichern Schluß zu

ziehen; wie auch der Einfluss auf die Nadel gewesen seyn mag, so scheint sich die wirkende Kraft in dieser Hinsicht nicht bestimmt geäußert zu haben. Ich theile diese Tafeln deshalb mit, um zu zeigen, daß die Weite des Schwingungsbogens in beiden Fällen sehr bedeutend zunahm. Dieses zeigt sich besonders, wenn man die halben Differenzen genauer ansieht.

Da die beobachtete rückgängige Bewegung in dem eilften Versuche so gering war, obgleich sie den größten möglichen Beobachtungsfehler bei weiterem überstieg, so bemühte ich mich auszumitteln, ob es unter den zufälligen Umständen, welchen die Nadel ausgesetzt wurde, nicht einige gäbe, welchen diese scheinbare Anomalie zugeschrieben werden mußte. Die Anzahl der Ursachen, von welchen dieselbe erzeugt seyn konnte, war sehr groß; ich hoffte jedoch dieselben durch Abänderungen in den Umständen des Versuches ganz zu entfernen.

Unter den Ursachen, welche diese Anomalie bewirken konnte, waren nach meiner Ueberzeugung folgende die wichtigsten: 1) Luftströme im Zimmer; 2) Luftströme innerhalb des Apparates; 3) Luft, welche durch den Schirm aus Gaze getrieben wurde; 4) erwärmte Luft, welche von der durch die Lampe erhitzten Platte aufstieg; 5) Vibrationen, welche in dem Apparate durch Bewegung der Kurbel erzeugt wurden; 6) Drehung des Silberdrahtes, an welchem die Nadel befestigt war; 7) Elektrizität des Steges; 8) Biegung der Wachsnadel.

Die erste dieser Ursachen, nämlich die Wirkung von Luftströmen im Zimmer, war vermöge der Einrichtung des Apparates, in welchem die Nadel

eingeschlossen war, unwirksam, und es wurde dafür gesorgt, daß auch alle übrigen Theile so genau als möglich verschlossen waren.

Als zweite Quelle dieser rückgängigen Bewegung könnte man annehmen, daß dieselbe dadurch erzeugt werde, daß die Bewegung der Luft in dem unteren Cylinder sich durch den Schirm fortpflanze, indem dieselbe nicht wirklich durch die Oeffnungen desselben hindurchgeht, sondern derselben eine vibrirende Bewegung mittheilt. Da indessen die Bewegung der Scheibe im untern Cylinder der der Nadel entgegengesetzt ist, so ist auch diese Hypothese sehr unwahrscheinlich.

Ehe ich indessen die Versuche mittheile, welche ich anstellte, um eine jede dieser Ursachen zu entfernen, halte ich es für rathsam, noch einige Versuche mitzutheilen, welche ich zur Bestätigung der Thatsache selbst anstellte.

Versuch 14. Ich brachte in denselben Apparat eine Kupferscheibe von 5 Zoll Durchmesser und $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke, statt der Scheibe mit Zinn; die Nadel aus Siegellaok hing $\frac{1}{2}$ Zoll über dem Schirme; die Lampe stand gegen den Mittelpunkt der Scheibe einen Zoll vom Rande derselben entfernt; die Flamme war groß und rauchte.

Oscillationen der Nadel	Differenz	Halbe Differenz	Mittlerer Punct
L 347° ,8			
R 343 ,6	4° ,2	2° ,1	345° ,7
L 347 ,0			
R 343 ,5	3 ,5	1 ,75	345 ,25

Die Lampe wurde angezündet.

Oscillationen der Nadel	Differenz	Halbe Differenz	Mittlerer Punct
L 348,°	4°	3,0°	346°
R 344			
L 339,5	6,0	3,25	342,75
R 346			
L 331,2	5,8	2,9	334,1
R 337			
L 330	9	4,5	334,5
R 339			
L 334	3	1,5	335,5
R 337			
L 330	12,5	6,25	336,25
R 342,5			
L 332,5	24	12	344,5
R 356,5			
L 341,4	54,6	27,3	368,7
R 396			

Bei einem Theile dieses Versuches bekam die Nadel einen stationären Stand, gleichsam als wenn sie an das Ende ihres Bogens gekommen wäre; dann bewegte sie sich nach der Richtung, von welcher sie hergekommen war. Diesen stationären Punct könnte man als die äußerste rechte Seite der einen und die äußerste linke Seite der folgenden Vibration ansehen; ich habe denselben mehr als einmal bei diesen Untersuchungen wahrgenommen. Die Spalte, welche den mittleren Punct der Nadel angiebt, zeigt bei der ersten Anwendung der Wärme dieselbe rückgängige Bewegung der Nadel, und darauf ging diese bei längerer Einwirkung der Hitze auf dieselbe Art vorwärts wie oben.

Versuch 15. In demselben Apparate drehte sich die Kupferscheibe $\frac{3}{8}$ Zoll unter dem Schirm aus Mouselin; die Lampe stand in dem Mittelpuncte einen halben Zoll unter der Kupferplatte; die Nadel aus Siegellack hing $\frac{7}{8}$ Zoll über dem Schirme. Ich will hier blofs das progressive Vorschreiten des mittleren Standes der Nadel angeben, so wie sich dasselbe aus den Beobachtungen ergab.

Lage des mittleren Punctes

203°

203 ,5

Die Lampe wurde angezündet

200

190 ,1

189 ,9

199 ,9

205 ,3

213 ,3

212 ,0

211 ,5

217 ,3

216 ,5

221 ,3

224 ,6

Dieser Versuch zeigt also dasselbe Resultat wie die vorigen; zugleich geht aus demselben hervor, daß die eccentriche Wärmequelle keine Ursache der beobachteten Thatsache ist.

Da der Silberdraht, an welchem die Nadeln befestigt waren, von einem kleinen Cylinder abgewickelt war, so hielt ich es für möglich, daß er ein wenig gedrehet wäre, wo ihn dann das Gewicht der Nadel aufdrehen würde, bis die Elasticität des Drahtes dieser Aufdrehung das Gleichgewicht hielte. Wenn nun unter diesen Umständen der Apparat erwärmt wird, so könnte es sehr wohl geschehen, daß die Elastici-

tät des Drabtes geändert würde, und dafs folglich die Nadel allein aus diesem Grunde von ihrer Stelle rückte. Wäre dieses der Fall, so müfste dann, wenn die Platte nach entgegengesetzter Richtung bewegt würde, die Drehung, welche im vorigen Falle als der Rückkehr der Bewegung günstig angenommen wurde, jetzt dieser Bewegung entgegenwirken. Daher stellte ich folgenden Versuch an.

Versuch 16. Die Bewegung der Kupferscheibe wurde umgekehrt und als ich die Grade in der neuen Richtung ablas, so ergab sich folgende mittlere Stellung der Nadel aus Siegellack

	15°	.6
	16	.0
Die Lampe wurde angezündet		
	16	.0
Hier fehlt eine Beobachtung		
	2	.0
	1	.1
	31	.5
	37	.2
	58	.3
	45	.5
	50	.3

Die grösste Regression der Nadel betrug nahe 14° ; hätte also in den obigen Versuchen die Drehung die rückgängige Bewegung erzeugt, so wäre dieselbe im gegenwärtigen Falle nicht möglich gewesen.

Versuch 17. Ein Schirm aus gewalztem Zink von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke wurde unter eine Nadel von Siegellack gebracht, so dafs er sich etwa $\frac{7}{8}$ Zoll unter derselben befand. Die Lampe wurde auf die darunter befindliche Platte (*on the platform below*) gestellt, so dafs ihr Docht etwa einen Zoll von der Zinkplatte

entfernt war. Es wurden sodann folgende Beobachtungen angestellt.

Mittlere Stellung der Nadel

249° ,0

249 ,25

Die Lampe angezündet

250 ,75

256 ,25

258 ,75

256 ,25

254 ,75

260 ,25

258 ,75

262 ,25

260 ,50

261 ,25

261 ,50

268 ,50

In diesem Falle, wo eine Wärmequelle sich unter einer Metallplatte drehte, hatte die darüber hängende Nadel keine rückgängige Bewegung, sie bewegte sich vielmehr nach derselben Richtung wie die Wärme. Die verhältnißmäßig sehr kleine Regression bei der sechsten und siebenten Beobachtung ist nicht hinreichend groß, um beachtet zu werden, zumal da die Nadel nicht bis zu dem Punkte zurückkehrte, von welchem sie ausgegangen war.

Aus diesem Versuche folgt, daß die Ursache dieser Bewegungen nicht in einer Erschütterung des Apparates oder dem Durchgange der Luft durch die Schirme liegt.

Um noch zu zeigen, daß keine Erschütterungen, welche ihrem Grund in der bewegenden Kraft hatten, und welche sich durch die festen Theile fortpflanzten, diese Erscheinungen erzeugt hätten, wurde noch folgender Versuch angestellt.

Versuch 18. Als der Apparat genau in demselben Zustande war, wie in dem letztem Versuche, wurde die Lampe nicht angezündet; sodann wurden folgende Beobachtungen aufgezeichnet:

Schwingung der Nadel	Unterschied	Halber Unterschied	Mittlere Stellung
L 259°	4°	2°	257°
R 255			
L 258,5	2,5	1,25	257,25
R 256			
Der Apparat wurde in Bewegung gesetzt und die nicht angezündete Lampe mit herumgedreht			
L 258,8	2,8	1,4	257,4
R 256			
L 258,8	2,4	1,7	257,6
R 256,4			
L 258,6	2,1	1,05	257,55
R 256,5			
L 258,8	1,6	0,8	258
R 257,2			
L 258,2	1,4	0,7	257,5
R 256,8			
L 258,2			

Sowohl aus der stätionären Lage des mittleren Punctes, als aus der Abnahme des Schwingungsbogens, geht hervor, daß die Kurbel der Nadel keine Vibrationen mittheilt.

Jetzt versucht ich es, was erfolgen würde, wenn ich die Kurbel aufdrehte; ich fand, daß der Bogen hier auf jeder Seite nicht um einen halben Grad vergrößert wurde, obgleich die Nadel und der Silber-

draht dadurch in kleine pendelartige Schwingungen versetzt wurden.

Da iches für möglich hielt, die bei diesem Versuchen gebrauchten Nadeln durch Achathütchen so aufzustellen, das sie den schwachen, hier wirkenden Kräften folgen könnten, so stellte ich folgenden Versuch an.

Versuch 19. Ein Stück Karte, von derselben Gestalt und Gröfse wie die im ersten Versuche beschriebene Messingnadel, wurde mit Siegelack überzogen; vermöge eines Achathütchens schwebte sie auf der Spitze einer Nähnadel, welche auf eine, auf dem Schirme ruhende, Glasplatte aufgeklebt worden war. Diese mit Siegelack überzogene Nadel befand sich etwa 1,5 Zoll über dem Mousselinschirme, unter welchem sich in einer Entfernung von 0,3 Zoll die Kupferplatte befand. Die Lampe wurde unter diese Kupferplatte 0,75 Zoll von ihrem Rande gestellt. Kein Theil des Apparates wurde in Bewegung gesetzt; die Nadel blieb bei 168° stehen. Hierauf wurde die Lampe angezündet und nach 75 Secunden hatte sich die Nadel 8° bewegt; sie bewegte sich hierauf allmählig gegen den Punct der Kupferplatte, welcher sich über der Lampe befand; nach $5\frac{1}{2}$ Minuten blieb sie bei $87^{\circ},5$ stehen, einem Puncte, welcher sich nicht genau über der Lampe befand, sondern etwas seitwärts von derselben lag.

Versuch 20. Als derselbe Apparat und dieselben relativen Entfernungen angewendet wurden und die Scheibe in Ruhe blieb, stellte ich statt der Lampe ein Stück rothglühendes Eisen von einem Zoll Länge und einem halben Zoll Breite unter die Kupfer-

platte. Dieses rothglühende Eisen stand bei dem Punkte 210° , etwa einen Zoll unter dem Kupfer; die mit Siegelack überzogene Nadel ruhte bei 143° . Der Versuch fing an

um 4h 23'

4 28 keine Wirkung

4 32,

hatte sich das nächste Ende der Nadel 47° Grad bewegt, bis zu einer Stelle, welche nicht genau über dem heißen Eisen lag und etwa 10° von der Mitte desselben entfernt war.

Um auch die elektrische Thätigkeit der gläsernen oder hölzernen Unterlagen, welche ich Stege oder Brücken genannt habe, und welche zuweilen die Nadeln trugen, zu entfernen, stellte ich einen Kork auf die Mitte des Schirmes unmittelbar über der Mitte der Kupferscheibe; in diesen steckte ich eine Nähadel, auf deren Spitze die Achathütchen der Nadeln ruhten. Ich hielt diese Einrichtung deshalb für nöthig, weil dann, wenn keine Schirme angewandt wurden und die Entfernung zwischen der Nadel und der gedrehten Platte groß war, es mehrmals geschah, daß die Nadel dem Kupfer folgte bis sie an den Steg kam, wo sie bisweilen stehen blieb, statt sich so lange zu bewegen, als die Kupferplatte gedreht wurde.

Versuch 21. Eine mit Siegelack überzogene Nadel von Kartenblatt wurde vermittelt eines Korkes auf die Mitte des Mousselinschirmes und die Lampe unter die Mitte der Kupferplatte gestellt, worauf Lampe und Platte langsam bewegt wurden. Nach einigen Minuten hatte sich die Nadel 35° in einer der Drehung entgegengesetzten Richtung fortbe-

wegt. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt und ich fand, daß die Nadel (wenn sie sich überhaupt bewegte) gewöhnlich der Platte entgegen kam; daß ihre Bewegung ferner zuweilen sehr langsam war, daß man dieselbe kaum wahrnehmen konnte, obgleich man sich nach kurzer Zeit durch die veränderte Stellung der Nadel überzeigte, daß sie sich aus ihrer Lage entfernt hatte. Bei verschiedenen Wiederholungen dieses Versuches ging die Nadel gewöhnlich langsam 90 bis 100 Grad zurück.

Um zu entscheiden, ob die durch die obere Fläche der Metallscheiben erwärmte Luft, die Bewegung der Nadeln modificirte, indem sie auf dieselben einen ähnlichen Einfluß ausübte, wie auf den Mantel eines Rauchfanges (*vane of a smoke-jack*) ward folgender Versuch angestellt.

Versuch 22. Ich verfertigte eine Nadel aus Messingblech, welche dieselbe Gestalt hatte, wie alle bisher beschriebenen, aber dünner und leichter war; die kreisförmigen Enden derselben bog ich hierauf dergestalt, daß sie mit der longitudinalen Axe der Nadel Winkel bildeten, von welchen der eine etwa 5° , der andere 15° betrug. War diese über der Kupferplatte äquilibrirt, so wurde die unter derselben stehende Lampe angezündet, aber der Apparat nicht gedreht. Sehr bald fing die Nadel an, in der Verticalebene zu oscilliren, sie zeigte jedoch nach fünf Minuten noch keine merkliche Rotation. Jetzt bog ich die kreisförmigen Enden der Nadel so, daß sie Winkel von etwa 35° und 40° bildeten. Als ich sie wieder hinstellte und darauf die Lampe anzündete, so bewegte sich die Nadel etwa 23° , aber in einer

Richtung, welcher der entgegengesetzt war, welche durch den Einfluß des Luftstromes hätte erzeugt werden müssen; darauf kehrte sie um und vollbrachte mehrere Umdrehungen in entgegengesetzter Richtung. Die bei diesem Versuche angewandte Nadel ragte etwas über die Kupferplatte hinaus, daher strömte auf dieselbe etwas von der Luft, welche von der Lampe aus an der untern Seite der Platte entlang ging, und hierin liegt auch wahrscheinlich der Grund der verticalen Vibrationen.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dafs, wenn die Nadeln mit gehöriger Sorgfalt verfertigt sind, so dafs ihre Theile alle in einer Ebene liegen, die erwärmte Luft keine Drehung erzeugt.

Ich will jetzt in der Kürze nochmals an die verschiedenen Ursachen erinnern, welchen diesen Drehungen zugeschrieben werden könnten, und dann die Versuche, welche eine jede dieser Hypothese widerlegen, anführen.

1. Die verschiedenartigen *Luftströme in dem Zimmer* können nicht Ursache einer fast gleichförmigen Erscheinung seyn. Es wurde sehr darauf geachtet, dafs nur die nothwendigsten Bewegungen vorgenommen wurden, und die Versuche wurden im Allgemeinen erst dann angestellt, nachdem man vom Apparate sich entfernt, und das Zimmer einige Stunden vorher verschlossen gehalten hatte. In allen Versuchen, mit Ausnahme der ersten, hielten die cylindrischen Gefäße aus Brettern, in welchen die Nadeln hingen, jede Strömung der äufseren Luft ab.

2. Ein *rotirender Luftstrom*, welcher in dem unteren Cylinder durch die Bewegung der Lampe,

der Metallplatte und des hölzernen, diese tragenden Gerüsts erzeugt werden könnte, würde, wofern er etwas wirken könnte, die Nadel in derselben Richtung fortzubewegen streben. Aber mehrere Versuche haben uns gezeigt, daß, wenn ein Mousselinschirm dazwischen gelegt wurde, die Drehung im Anfange des Versuches nach entgegengesetzter Richtung erfolgte. Auch wurde im 18ten und 19ten Versuche der Apparat durchaus nicht gedreht und die Nadel rückte dennoch vor; eben so verhinderte im 16ten Versuche ein Schirm aus einer Zinkplatte die in dem unteren Cylinder in Bewegung gesetzte Luft in den oberen zu treten.

3. Daß die *durch den Schirm hindurchgetriebene Luft* nicht Ursache dieser Bewegungen sey, geht wohl am besten daraus hervor, daß diese Bewegungen Statt fanden, wenn der Schirm für die Luft undurchgänglich war. Im 9ten Versuche, wo keine Elektrizität angewandt wurde, drehte sich die Scheibe während einer Zeit von sechs Minuten unter einem Schirme aus Gaze, aber die darüber hängende Nadel wurde nicht im Geringsten bewegt.

4. Die wahrscheinlichste Annahme ist wohl die, daß diese Bewegungen ihren Grund in *Luftströmen* haben, welche von *der Oberfläche der erwärmten Metallplatte* ausgehen; diese erzeugen andere Lateralströme, da die kalte Luft zufließt, um die erwärmte und in die Höhe gestiegene zu ersetzen. Nach dieser Annahme ließen sich Versuch 18 und 19 erklären, wenn nur die Ursache hinreichend stark wäre, um diese Erscheinungen zu erzeugen; es geht aber aus Versuch 21 hervor, daß, wenn die Nadeln

nicht sehr stark, in Gestalt von Fahnen, gebogen sind, diese Ursache nicht eine so große Bewegung erzeugen kann, obgleich dieselbe in einerlei Richtung erfolgt. Die erwärmte Luft über einer gedrehten Platte bewegt sich nach derselben Richtung, und wenn sie durch die Zwischenräume des Mousselins hindurch strömt, so muß sie nach derselben Richtung, nach welcher sich die Platte bewegt, eine Drehung erzeugen. Die erwärmte Luft über dem Zinkschirme hatte nicht diese drehende Bewegung; aus dem 2ten Versuche sehen wir, daß ihre verticale Wirkung nicht im Stande war, diese Erscheinung hervorzubringen.

In mehreren von den obigen Versuchen wurde keine Wärme angewendet, und dennoch zeigten sich dieselben Bewegungen, wie in den Versuchen 5 und 6 in Beziehung auf die directe, in Versuch 10, auf die rückgängige Bewegung.

5. *Vibrationen*, in welche der Apparat durch Bewegung der Kurbel gesetzt wird. Daß indessen die Ursache nicht hierin liege, geht hinreichend aus Versuch 17 hervor, wo sich fast gar keine Bewegungen zeigten. Auch wurde in den Versuchen 18 und 19 der Apparat nicht bewegt und dennoch rückten die Nadeln fort.

6. Die *Drehung des Silberdrahtes*, an welchem die Nadeln befestigt waren. Ehe ich diese Drehung durch Umkehrung der bewegten Platte gemessen hatte, wie in Versuch 15, hielt ich es für sehr wahrscheinlich, daß die Wärme der Lampe die Elasticität des Drahtes geändert hätte; und obgleich ich damals nicht wohl einsah, wie hiernach die rückgängige Bewegung erklärt werden könnte, so wünschte ich doch

wo möglich diese störende Ursache zu entfernen. Einige von den früheren Versuchen, in welchen keine Wärme angewandt wurde, und einige von den folgenden, wo ich keinen Draht gebrauchte, widerlegen diese Annahme hinreichend.

7. Man könnte annehmen, daß die *Elektricität des Steges* einige von diesen Bewegungen erzeugte. Es war um so nöthiger die Einwirkung dieser Ursache zu entfernen, da die Elektricität, welche durch die Umstände modificirt wurde, unter welchen sie wirkte, nach meiner Meinung nicht das Ganze dieser merkwürdigen Erscheinungen erzeugte. Die Wirkung der gläsernen oder hölzernen Unterlage ist augenscheinlich, und wird in den Bemerkungen zum 19ten Versuche erwähnt; da dieselbe aber in keinem einzigen Versuche angewandt wurde, in welchem die Nadel an dem Silberdrahte hing, und da sie auch bei mehreren von den letzten Versuchen fehlte, wo sich rückgängige Bewegungen der Nadel zeigten, so können die Drehungen derselben ihren Ursprung keinesweges hierin haben.

8. Die *Biegung der Nadel aus Siegelack*. Hatte die Wärme einige Zeit auf den Apparat gewirkt, so wurde die Gestalt der Nadel etwas geändert; sie wurde zuweilen so weich, daß sie durch ihr eignes Gewicht gebogen, den getheilten Kreis berührte. Diese Aenderung zeigte sich jedoch, wenn sie Statt fand, nur in den letzten Theile eines jeden Versuches, und die oben erwähnten Erscheinungen traten weit früher ein, wo die Aenderung, wofern sie angefangen hatte, kaum wahrzunehmen war. In denjenigen Versuchen, wo keine Wärme angewandt wurde,

war auch diese Ursache nicht vorhanden; in anderen wandte ich Nadeln von Papier oder dünnem Messing an, welche mit Siegelack oder einer Mischung aus Harz und Schellack überstrichen waren, und hier zeigte sich auch keine Biegung.

Nachdem ich gezeigt habe, daß keine der genannten Ursachen allen Versuchen, in welchen sich die Erscheinungen zeigten, gemein war, will ich diejenige Erklärung geben, welche den eben erwähnten Versuchen am meisten zu entsprechen scheint. Diese Versuche zerfallen von selbst in zwei Klassen. Die erste begreift diejenigen, in welchen die mitgetheilte Bewegung nach derselben Richtung erfolgt, nach welcher sich die Platte bewegt, während zu der zweiten diejenigen gehören, wo die Bewegung eine entgegengesetzte ist.

Die Fälle, in welchen die gebrauchten Nadeln der Richtung der bewegten Platte folgten, sind so zahlreich, und die Größe ihrer Bewegung ist so stark, daß die Thatsache nicht zu bezweifeln ist, und daß mehrere dieser Versuche mit einem sehr einfachen Apparate wiederholt werden können. Da der eine von den gebrauchten Körpern gewöhnlich ein Nichtleiter war, wie Siegelack, Harz, Glas, und da die Bewegungen weit stärker waren, wenn dieselben zuvor durch Reibung oder durch Temperaturänderung während des Versuches elektrisirt wurden, so muß man natürlich annehmen, daß Elektrizität die Ursache dieser Erscheinungen sey. Es ist diese wenigstens die einzige, welche allen Fällen gemein ist. Nimmt man nun an, daß die durch Vertheilung erzeugte Elektrizität in einem Mo-

mente weder erlangt wird, noch verloren geht: so folgt aus dem, was ich im Anfange dieser Abhandlung gesagt habe, daß solche Bewegungen nothwendig entstehen müssen.

Bei weitem schwerer läßt sich dagegen die rückgängige Bewegung erklären. Die Existenz derselben beruht auf Messungen weit kleinerer Größen, und sie läßt sich keinesweges so leicht wieder hervorbringen, indem hierzu große Vorsicht in der Aufstellung des Apparats, so wie in den Beobachtungen der Nadel, nöthig ist. Ich habe diese Erscheinung so oft beobachtet, daß ich sie nicht im Geringsten bezweifle. Ich habe sie mehrmals Freunden gezeigt, obgleich mir die Hervorbringung dieser Bewegung nicht immer gelang.

Es würde indessen Unrecht seyn, wenn ich in dieser Abhandlung die rückgängige Bewegung nicht erwähnen wollte, da sie allen Folgerungen aus derselben entgegensteht. Hier es unterlassen, eine, wenn auch nur unvollkommene, Erklärung zu geben, wodurch sie sich meiner Ansicht des Gegenstandes anschließt, hiesse ein sehr wichtiges und fast das einzige Argument gegen meine Erklärung der elektrischen und magnetischen Rotation unberührt lassen. Ich will es daher versuchen, zu zeigen, daß die Erscheinung nicht bloß dem von mir gegebenen Principe nicht widerstreitet, sondern daß eben dieses Princip unter gewissen Umständen die rückgängige Bewegung erzeugen kann, während dieselbe in anderen sonst ähnlichen Fällen nicht Statt findet, so daß ich hierdurch nicht bloß die Möglichkeit der Thatsache zeige, sondern zugleich einen Grund für

ihre scheinbar sehr eigensinnige Beschaffenheit angebe.

In Fig. 7. (Taf. III.) bezeichnet *N* das Ende einer elektrisirten Nadel, welche sich über einer Metallplatte *D* befindet, so daß zwischen beiden ein Mousselinschirm *C* befestigt ist. Sind alle drei in Ruhe, so werden der Schirm und die Metallplatte durch Vertheilung elektrisirt, und es sind dann nur zwei Fälle möglich: entweder erhalten Schirm und Platte beide einerlei Electricität, welche dann den der Nadel *N* entgegengesetzt ist; oder die Electricität des Schirmes und der Metallplatte sind von verschiedener Art, so daß die eine derselben mit der der Nadel gleichnamig, die andere dagegen ungleichnamig ist.

In dem ersten Falle möge *BB* die Kurve der auf dem Mousselinschirm durch Vertheilung erzeugten Electricität bezeichnen; es sey also jede Ordinate proportional mit der Electricität an dem entsprechenden Punkte des Schirmes. Da dann ein Theil von dem Einflusse des elektrisirten Körpers *N* durch die Zwischenräume hindurchgeht, so zeigt sich hiedurch auf der Metallplatte dieselbe Electricität als auf dem Schirme. Es sey *A* die Kurve der Electricität in der Metallplatte. Wenn nun die Metallplatte in Ruhe ist, so bemüht sich die auf ihr, so wie die auf dem Schirme befindliche Electricität die Nadel *N* herabzuziehen; bewegt sich dagegen die Platte *D* mit gleichförmiger Geschwindigkeit nach der Richtung des Pfeiles, und verschwindet diese durch Vertheilung hervorgerufene Electricität nicht sogleich: so entsteht ein neues elektrisches Gleichgewicht, und die Kurve der Intensitäten hat sich nach der Seite bewegt, wohin die Be-

wegung gerichtet ist, wie es die punctirte Linie *a* andeutet. Diese Elektrizität, welche mit der des Schirmes gleichartig ist und diese daher abstößt, ist offenbar Ursache, daß die elektrische Kurve auf *C* nach entgegengesetzter Richtung zurückgetrieben wird. Es werde dieselbe durch *bb* dargestellt. Nun bestrebt sich die anziehende Kraft *bb* offenbar der Nadel *N* eine Bewegung zu geben, deren Richtung der durch *a* erzeugten entgegengesetzt ist, welche nach der entgegengesetzten Seite des (von *N* auf die Metallplatte gefällten Perpendikels liegt. Dieses Verhältniß der zerlegten Wirkung von *bb*, durch welche eine horizontale Bewegung mitgetheilt wird, ist größer als das der weiter entfernten Platte, und die ganze Kraft wirkt in einer geringeren Entfernung; sie kann daher einen stärkeren Einfluß auf die Drehung der Nadel nach dieser Richtung äußern, als die aus einer größeren Entfernung und also weniger günstig wirkende Kraft *D*. So ist es möglich, daß die Nadel durch das Vorrücken der Platte eine rückgängige Bewegung bekommt. Hieraus folgt jedoch nicht, daß dieses stets der Fall seyn muß, denn es kann sehr wohl geschehen, daß die Fähigkeit, durch Vertheilung elektrisirt zu werden, in der Platte weit größer ist, und daß sie dieselbe weit länger behält, so daß sich in diesem Falle die Nadel und die Platte nach einerlei Richtung bewegen.

Wir wollen jetzt den Fall näher untersuchen, wo einer von beiden Körpern eine Elektrizität hat, welche der der Nadel gleichartig ist. Es mögen dieselben Buchstaben in Fig 8. (Taf. III.) die Elektrizitäten bezeichnen, wenn die Platte in Ruhe ist; be-

wegt sich diese sodann in der Richtung des Pfeiles, so erhält die Kurve der Elektrizität die Gestalt der punctirten Linie *a*, und weil sie der des Schirmes entgegengesetzt ist, so zieht sie dieselbe an und zieht die elektrische Kurve *B* auf dem Schirme in die durch die punctirte Linie *bb* angegebene Lage. In diesem Falle liegen die elektrischen Kräfte beide auf derselben Seite der von der Nadel nach der Platte gezogenen Senkrechten; weil sie aber von entgegengesetzter Art sind, so wird die eine die Elektrizität der Nadel anziehen, während diese von der andern abgestossen wird; je nachdem Verhältnisse dieser beiden Kräfte wird die Nadel vorrücken, stationär seyn oder zurückgehen. Diese Erklärung giebt dann auch einen Grund für die scheinbar eigensinnige Natur der Erscheinung; die Umstände, von welchen die vorschreitende oder rückgängige Bewegung der Nadel abhängt, sind so zahlreich, und bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse haben wir so wenige Thatsachen, um ihren Einfluss zu bestimmen, daß man sich nicht wundern darf, wenn das Resultat einer gegebenen Combination ungewiß ist. Wir müssen außer den relativen Entfernungen Rücksicht nehmen auf die Leitbarkeit des Schirmes und der Platte; auf die Stärke der Elektrizität, welche in jedem dieser beiden Körper durch Vertheilung erzeugt wird; und auf die Intensität, mit welcher die vertheilende Kraft durch die Zwischenräume des Schirmes hindurchwirken kann; auf die Zeit welche erforderlich ist, daß ein jeder dieser Körper Elektrizität erlange, und daß sich dieselbe äußere. Erst wenn diese Punkte genau bestimmt seyn werden,

wird es uns möglich seyn, den Erfolg bei einer gegebenen Einrichtung des Apparates im Voraus zu bestimmen.

Noch in einer anderen Hinsicht stimmt die oben gegebene Erklärung mit den beobachteten Erscheinungen überein. Weil nämlich die Bewegung, welche der Nadel mitgetheilt wird, durch die Differenz zweier Kräfte erzeugt wird, von welchen eine jede sehr klein ist, so muß sie kleiner seyn, als eine jede von diesen; wenn die beiden sich entgegenwirkenden Kräfte endlich gleich werden, so wird die Bewegung ungemein schwach.

Was die Verstärkung dieser Drehungen durch Einwirkung der Wärme betrifft, so vermuthe ich, daß die Vertheilung der Elektrizität auf der Metallplatte durch die Erwärmung geändert wird; daß der Theil, welcher sich unter der Nadel befindet, darin durch Vertheilung Elektrizität erzeugt, und daß, wenn nun die Platte gedreht wird, die Nadel aus den oben angegebenen Ursachen folgt. Es kann indessen geschehen, daß die Nadel aus Siegellack selbst durch die von der Platte ausgehende Wärme elektrisirt wird.

Man kann hier natürlich fragen, ob man Magneten nicht eine ähnliche rückgängige Bewegung ertheilen könne. Ich habe deshalb wenige Versuche mit einer Platte aus weichem Eisen, mit einem als Schirm dienenden Siebe aus Eisendraht, und mit neutralisirtem Magneten angestellt, jedoch ohne Erfolg. Ich fand, daß die Nadeln eine stationäre Stellung erhielten, über welchen Punct ich sie auch stellen mochte.

Zum Schlusse will ich noch einige von den Methoden anführen, nach welchen die von den Nadeln durchlaufenen Winkel gemessen wurden; dieß ist um so nöthiger, weil es sehr wünschenswerth war, alle Theile des Apparates so weit als möglich von einander zu entfernen.

War der Winkel klein, so wurde an dem Ende der Nadel ein Faden von gesponnenem Glase befestigt, und eine Lampe dergestalt aufgestellt, daß sie einen Schatten des Fadens auf den darunter befindlichen getheilten Kreis warf; indessen liefs sich dieses Verfahren nur zur Messung kleiner Winkel anwenden und war auch bei Tage unbrauchbar.

In anderen Fällen gebrauchte ich eine, in zwei Hälften zerschnittene, planconvexe Linse, von welcher die eine Hälfte so weit von der andern befestigt wurde, als es die Entfernung der Nadel von der Theilung erforderte; hierdurch wurden die Bilder des Glasfadens und der Theilung in dieselbe Ebene gebracht, da jedoch die von mir zerschnittene Linse eine zu kurze Focalweite hatte, so wurde dieses Verfahren nicht oft angewendet.

Zuweilen gebrauchte ich einen schmalen Glasring, auf dessen eine Hälfte die aus Papier verfertigte Kreisscheibe geklebt wurde; die Rückseite dieses Glasringes wurde dann geschwärzt. Hielt ich dann das Auge über die Nadel, so, daß das directe Bild des Glasfadens das von der geschwärzten Fläche reflectirte deckte, so wurde dadurch jede Parallaxe vermieden. Ich fand so bei Wiederholung der Versuche nie größere Differenzen als einen Viertelgrad.

Ich zog ferner auf der Nadel einen feinen Strich, machte dann in der Mitte der, den Apparat bedeckenden, Glasplatte ein kleines Loch und befestigte hier einen Zeiger aus Kartenpapier, welcher sich um dasselbe als Mittelpunkt drehen konnte; dieser Index gehörte zu einem getheilten Kreise, welcher auf derselben Glasplatte befestigt war. Wollte ich die Lage der Nadel beobachten, so drehte ich den Zeiger so, daß das eine Ende desselben mit dem Striche auf der Nadel zusammenfiel. Diese Methode gewährte mehrere Vortheile, hatte aber das Unbequeme, daß ich den Apparat bei jeder Beobachtung berühren mußte.

2. Ueber Ritter's secundäre Säule,

von

Dr. Stefano Marianini.

(Fortsetzung der S. 800. angefangenen Abhandlung.)

Dritter Theil.

Directe Versuche, zum Beweise, daß die Erscheinungen an der secundären Säule von der durch die Electricität bewirkten Veränderung der relativen elektromotorischen Kraft der Metalle herrühren.

§. 10.

Gegen Endes des Jahres 1801 machte der Physiker Gautherot folgende Bemerkung. Wenn man die Spitzen zweier, an ihren anderen Enden mit den beiden Polen eines Becherapparates in leitender Verbindung stehender, Platina- oder Silberdrähte in den Mund nimmt, hierauf die Drähte aus den Bechern herauszieht und ihre beiden Enden selbst mit einander in Berührung bringt: so empfindet man einen zwar schwachen, jedoch ähnlichen Geschmack,

als wenn die Elektricität des elektromotorischen Apparates durch diese Drähte hindurchginge. Ebenso gelang es ihm, vermittelt solcher auf diese Weise dem Einfluß elektrischer Ströme unterworfenen Drähte, *) Wasser zu zerlegen. Kurz nach der Erfindung der secundären Säule beobachtete *Oersted*, daß Platinadrähte, welche dazu gedient, eine *Volta'sche* Säule in einem flüssigen Leiter zu schliessen, die Eigenschaft erlangt hatten, einen präparirten Frosch in Zuckungen zu versetzen. **) *Ritter* selbst sahe im Jahre 1805 einen Louisd'or, welcher zwischen zwei feuchten Tuchstücken in den Kreis einer *Volta'schen* Säule gebracht worden war, die nämliche Eigenschaft annehmen, und diese sogar noch einige Minuten lang behalten, nachdem derselbe abgetrocknet worden war. ***)

Alle diese Thatsachen wurden, gleich den Erscheinungen der secundären Säule, allgemein einer elektrischen Ladung zugeschrieben, welche jene Metalle erlangt hätten, während sie im Kreise des *Volta'schen* Apparates sich befunden. *Brugnatelli* allein, so viel ich weiß, hat gezeigt, indem er diesen letzten Versuch *Ritter's* wiederholte und auf vielfache Weise abänderte, daß Gold, wenn es an den negativen Pol eines *Volta'schen* Apparates gebracht werde, oberflächlich sich umwandelte in phlogistisirtes (hydrogenirtes) Gold, welches die Eigenschaft besitzt,

*) *Histoire du Galvanisme* par *Sue* P. II. S. 209. (vergl. auch *Voigt's* Magazin Bd. IV. [1802.] S. 832.)

**) *Journ. de Phys. etc.* T. LVII. S. 472.

***) *Ann. di Chimica di Pavia* T. XXII. S. 77.

im Contact mit nicht phlogistisirten Golde positive Elektricität anzunehmen. *)

Die Versuche, welche ich im Jahre 1824 angestellt und im vergangenen Jahre der Akademie zur Beurtheilung vorgelegt habe, überzeugten mich, daß in allen Leitern der ersten Klasse die relative elektromotorische Kraft Veränderungen erleide, sobald sie, im Contacte mit einem flüssigen Leiter, von einem elektrischen Strome durchlaufen werden. Und zwar ist es hierbei nicht einmal nöthig, daß der Strom von einem zusammengesetzten Apparat erregt worden; dieselbe Veränderung tritt gleichfalls ein, wenn der feste Leiter selbst nur einen Theil von einem einzigen *Volta'schen* Plattenpaare bildet. In dieser Beziehung habe ich gesehen, daß die relative elektromotorische Kraft eines solchen Leiters etwas erhöht werde, wenn er die elektropositive Platte bildet, (in welchem Falle die Elektricität von ihr aus in die Flüssigkeit übergeht) vermindert hingegen, wenn er als elektronegative Platte angewandt wurde (in welchem Falle die Elektricität aus der Flüssigkeit in den festen Leiter überströmt). **) Da nun aus dieser Thatsache die Erklärung der so eben erwähnten Phänomene und nicht minder die der secundären Säule herzuleiten, die Versuche aber, durch welche dieselbe nachzuweisen, noch wenig bekannt sind: so glaube ich nicht lästig zu werden, wenn ich noch einen solchen hierher gehörigen Versuch mittheile.

§. 11.

Man wähle drei im elektrischen Sinne vollkommen gleichnamige (homogene) Silberplatten aus, d. h.

*) *Ann. di Chimica di Pavia* T. XXII. S. 288.

**) A. a. O. Art. II. Sez. II. und oben S. 37.

solche, welche auch nicht die geringste Elektrizität erregen, wenn sie je zwei, an einem Ende in metallischem Contact, mit einander in einen flüssigen Leiter eingetaucht werden. Eine dieser Platten bringe man mit ihrem einen Ende mit einer Graphitplatte in Contact, und tauche beide Platten mit den nicht verbundenen Enden in einen flüssigen Leiter, z. B. Salzwasser. Nach einigen Minuten nehme man die Silberplatte heraus und paare sie, vermittelst eines elektromagnetischen Multiplicators, mit einer der beiden andern; sodann tauche man beide wiederum in den flüssigen Leiter ein. Die hierbei stattfindende Abweichung der Magnetnadel wird nun zeigen, daß die mit dem Graphit zuvor in Verbindung gewesene Platte Elektrizität an die andere aussende. Hierauf nehme man die dritte Silberplatte, senke sie gleichzeitig mit einer Zinkplatte in den flüssigen Leiter ein, bringe die aus demselben hervorragenden Enden in metallischen Contact und lasse sie so einige Minuten lang stehen. Wird hiernach dieselbe Silberplatte vermittelst des elektromagnetischen Multiplicators mit der anderen gepaart, welche in ihrem natürlichen Zustand geblieben, und werden beide dann in den flüssigen Leiter gebracht: so wird die Bewegung der Nadel anzeigen, daß die letztere Elektrizität aussendet an diejenige, welche vorher mit dem Zink in Verbindung gestanden.

Es ist jedoch zu dieser Veränderung der relativen elektromotorischen Kraft bei Leitern der ersten Klasse keinesweges nöthig, daß sie jedesmal (wie in dem oben erwähnten Versuche) die doppelte Function der Erregung und Leitung der Elektrizität, aus-

üben; es genügt schon, daß sie von dem elektrischen Strome in demselben Augenblicke durchlaufen werden, wo sie mit einem flüssigen Leiter im Contacte stehen, so daß die Elektrizität durch den flüssigen Leiter in den festen überströmen muß oder umgekehrt. Hiervon habe ich mich durch folgenden einfachen Versuch überzeugt.

Zwei längliche, im *Volta'schen* Sinne gleichnamige Silber-Platten wurden in zwei verschiedene mit schwach gesalzenem Wasser angefüllte Becher eingetaucht und an den über die Flüssigkeit hervorragenden Enden mit einander verbunden. In gewisser Entfernung von beiden Platten wurde in den einen Becher eine Zink-, in den andern eine Graphitplatte eingebracht, jedoch mit der Vorsicht, daß jene von diesen letzteren nicht berührt wurden. Nach dieser Vorrichtung wird die Zink- und Graphitplatte durch einen Nebenleiter in Verbindung gebracht und eine Minute lang darin gelassen; hierauf nimmt man die Silberplatten aus der Flüssigkeit heraus und prüft dieselben, indem man eine nach der andern jede für sich mit einer bloßen, zuvor gleichnamigen Silberplatte verbindet. Und nun werden die, von den so gebildeten Plattenpaaren hervorgebrachten Abweichungen der Magnetnadel zeigen, daß die Silberplatte, welche mit dem Zink gemeinschaftlich in einem Becher gestanden, (welche demnach die Elektrizität aufgenommen, die von dem Zink aus in die Flüssigkeit überströmte, und zu weleher das Hydrogen hinstrebte) von ihrer relativen elektromotorischen Kraft verloren hat; während die andere Silberplatte, welche mit dem Graphit in einem gemeinschaftlichen Becher gestan-

den, (von welcher demnach die Elektricität ausströmte, um sich in der Flüssigkeit zu verbreiten, und zu welcher das Oxygen hinstrebte) eine grössere elektromotorische Kraft gewonnen hat, als sie im natürlichen Zustande besafs.

Steht also diese Thatsache fest, dafs nämlich die Elektromotoren der ersten Klasse, wenn sie der Elektricität Durchgang gestatten, (diese gehe nun aus dem flüssigen Leiter in jene über, oder ströme von den Elektromotoren aus, um sich in die Flüssigkeit zu verbreiten) sich, wie man zu sagen pflegt, verändern in Hinsicht auf ihre relative elektromotorische Kraft, oder eine andere Stelle erhalten in der von *Volta* sogenannten Skala der Elektromotoren: so wird die Erklärung der Phänomene an der secundären Säule keine Schwierigkeit mehr haben, wenn man sie von der nämlichen Thatsache ableitet. In der That, wenn man eine Säule von Metallscheiben aufbaut, indem man eine gleiche Anzahl feuchter Tuchstücken zwischen dieselben einschiebt, und nun das untere Ende dieser Säule in leitende Verbindung bringt mit dem negativen Pole einer *Volta'schen* Säule, das obere aber mit dem positiven: so ist es klar, dafs die relative elektromotorische Kraft der Oberflächen aller mit dem flüssigen Leiter in Contact stehenden Metall-Platten, welche nach unten zugekehrt sind, wachsen mufs, während man sie auf der entgegengesetzten Seite wird abnehmen sehen. Folglich werden jene abwechselnden Lagen eines metallischen und eines flüssigen Leiters, obgleich an und für sich unfähig Elektricität zu erregen, unter diesen Umständen sich umwandeln zur wahren Säule der ersten

Klasse, zu einer Säule nämlich, welche aus zwei im *Volta'schen* Sinne heterogenen Leitern der ersten Klasse und einem andern der zweiten Klasse bestehen; und der positive Pol derselben wird sich am obern Ende (welches mit dem Zinkpol des Apparates in Verbindung stand) befinden müssen, am untern Ende hingegen der negative Pol.

Leicht wird es nun gelingen zu begreifen, warum das Umkehren der feuchten Zwischenlagen die Polarität der secundären Säule nicht ändere; auch das Ersetzen jener Tuschichten sogar durch neue, die Kraft dieser Säule nicht mehr schwäche, als die bei dieser Operation aufgewandte Zeit hinwegnimmt; und warum das Abspülen und selbst das Abtrocknen der Metallplatten in der *Ritter'schen* Säule diese nicht hindert in der Erregung elektrischer Ströme, wenn sie von Neuem aufgeschichtet wird.

§. 12.

Der Umstand, daß jede Spur der elektrischen Spannung rasch vernichtet wird, wenn man beide Enden derselben in leitende Verbindung bringt, ist eine Thatsache, welche jeden verleitet haben mag hier eine wahre Ladung sich zu denken. Aber ich habe gezeigt, daß die, durch elektrische Ströme in einem Leiter der ersten Klasse hervorgebrachten Aenderungen der elektromotorischen Kraft durch entgegengesetzte Ströme leicht wieder vernichtet werden.*) Und gerade hiervon hängt das schleunige Verlöschen aller Elektricität bei nur auf kurze Zeit geschlossenem Kreise in der *Ritter'schen* Säule ab, da der elektrische Strom, welcher bei Verbindung ihrer Pole mit

*) A. a. O. S. 52 u. ff. und oben S. 38.

einander, durch dieselbe hindurchgeht, gerade in entgegengesetzter Richtung sich fort bewegt, wie derjenige, welcher in dieselbe einströmte, als sie mit der primären Säule in Verbindung stand.

Die secundäre Säule verliert ihre elektrische Spannung nicht nur dann, wenn ihre Pole mit einander in Verbindung gebracht werden, sondern auch ohnedieß. Und nicht einmal das Ausschließen des Apparates von jeder Gemeinschaft mit der umgebenden Luft ist im Stande dieses Verschwinden zu verhüten. Ritter selbst hat bemerkt, daß sogar das Ueberziehen der ganzen geladenen Säule mit einem isolirenden Firniß nicht ausreichte, um zu verhindern, daß nicht in Kurzem jede Spur der elektrischen Spannung verschwunden wäre. Aber wir wissen auch, daß die durch den elektrischen Strom erzeugten Aenderungen in der relativen elektromotorischen Kraft der Körper wieder verschwinden, während des Contactes der Metallflächen mit einem flüssigen Leiter; und dieß geschieht sehr wahrscheinlich, weil die Aenderung selbst nicht vollkommen gleichförmig in der ganzen Ausbreitung dieser Flächen Statt findet. *) Hiezu kann der Umstand beitragen, daß verschiedene Stellen der mit dem flüssigen Leiter im Contact stehenden Metallfläche schon an und für sich etwas heterogen sind; oder der, daß selbst die Flüssigkeit nicht in jedem ihrer Theile gleiche Leitungsfähigkeit besitzt. Wenn es sich daher zuträgt, daß in einer geladenen Säule jede der genähesten Flächen in elektrischer Hinsicht heterogene Theile darbietet, so entstehen demzufolge partielle Strömungen zwischen den

*) A. a. O. S. 63 und 66. und oben S. 40.

Theilen der nämlichen Platte, welche bewirken, daß diese in ihren früheren Zustand zurückkehren. Daß in dem Falle; wo die mit dem flüssigen Leiter in Berührung stehende Metallfläche im elektrischen Sinne nicht durchaus homogen ist, wirklich ein solches Zurückkehren in den früheren Zustand rasch erfolge, davon kann nachfolgender Versuch Probe geben.

Es wurde ein Ritter'scher Becherapparat aus 12 mit ihren Enden in Salzwasser tauchenden Kupferbögen construirt; diese aber hingen sämmtlich von einer Leiste herab, welche abwärts geschoben werden konnte, um nach Erforderniß jene Kupferbögen etwas tiefer in die Flüssigkeit einzusenken. Der Apparat wurde 4 Minuten lang dem elektrischen Strom eines 50paarigen *Volta'schen* Elektromotors ausgesetzt, dann die Verbindung aufgehoben, und 15 Sekunden nachher in dem secundären Apparate eine elektrische Spannung von 2° beobachtet. Bei Wiederholung des Versuchs aber und einige Linien tieferen Einsenken der 12 Bögen in die Flüssigkeit, unmittelbar nach dem Aufhören der Einwirkung des *Volta'schen* Elektromotors, betrug die gleichfalls 15 Sekunden später geprüfte Spannung nicht einmal $\frac{1}{2}^{\circ}$.

Um das Verschwinden aller Zeichen elektrischer Thätigkeit in der secundären Säule, trotz ihrer vollkommenen Isolirung, zu erklären, mußte Ritter eine innere Entladung annehmen. Will man mit diesem Ausdruck das Zurückkehren der genästen Metallflächen in ihrem früheren Zustand bezeichnen: so wird diese innere Entladung fernerhin nichts Geheimnißvolles mehr seyn. Auch erklärt sich hieraus,

warum eine secundäre Säule leichter thätig wird, wenn die Platten durch einen besseren Leiter von einander getrennt worden, und ebenso, warum in ähnlichen Fällen die zuvor erlangte elektromotorische Kraft schneller wieder verloren geht, wovon im vierten Paragraph die Rede war.

§. 13.

Wenn aber der Contact von Leitern zweiter Klasse so leicht die in Rede stehenden Aenderungen der elektromotorischen Kraft wieder aufhebt, so halten sie sich dagegen eine unbestimmte Zeit lang, wenn die Platten abgetrocknet und vor Feuchtigkeit geschützt werden. *) Dasselbe geschieht bei den secundären Säulen. Werden nämlich die zuvor geladenen Platten abgetrocknet und wohl verwahrt, und baut man dann einige Zeit nachher die Säule wieder auf: so wird man finden, daß sie noch etwas Kraft zurückhalten.

Je näher man die Erscheinungen der secundären Säulen untersucht, desto deutlicher nimmt man ihr Abhängen wahr von der Thatsache, auf welche wir sie bezogen haben. Wir haben gesehen, daß nicht alle Elektromotoren gleiche Veränderungen erleiden in ihrer elektromotorischen Kraft bei Einwirkung elektrischer Ströme; **) und ebenso sieht man die, aus verschiedenen Metallen erbauten, secundären Säulen, unter übrigens gleichen Umständen, sehr abweichende Spannungsgrade annehmen. Vergleicht man z. B. eine Ritter'sche Säule aus Goldplatten mit einer ähnlichen und auf gleiche Weise aus Kupfer-

*) A. a. O. §. 64. und oben S. 41.

**) A. a. O. §. 50. und oben S. 41.

platten construirten: so nimmt man wahr, daß die erstere von einem bestimmten Apparat in kürzerer Zeit eine grössere Kraft erlangt, als die andere, und daß sie ihre Polarität eine längere Zeit hindurch behält.

Bei zwei Säulen von 8 Wechsellagen, die eine aus Gold-, die andere aus Kupferplatten, wurden mit destillirtem Wasser befeuchtete Pappen als feuchte Leiter genommen, und als beide eine Minute lang mit einem 50paarigen *Volta'schen* Apparate in Verbindung gesetzt worden, gab die aus Goldplatten construirte eine elektrische Spannung von 4° zu erkennen, da die aus Kupferplatten doch nur eine solche von ungefähr 2° erreicht hatte. Als nachher beide Säulen fünf Minuten später geprüft wurden, besaß die mit Goldplatten eine Spannung von 3° , während die Spannung der andern nur noch 1° betrug. Nach 10 Minuten betrug die Spannung der erstern wenig minder als 3° , die der andern aber weniger als 1° ; und nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden war die Spannung der erstern noch 2° , während die der andern gänzlich verlöscht war. Als vermittelst des angegebenen *Volta'schen* Apparates beiden obigen Säulen eine gleiche elektrische Spannung ertheilt worden, so verlor die aus Kupfer dieselbe in wenig Minuten, und die aus Gold behielt nach einer Stunde noch eine merkliche Spannung.

Auch secundäre Säulen aus Silberplatten, wenn gleich sie durch Wirkung elektrischer Ströme wenig höhere Spannungen erreichten, als Kupfersäulen unter gleichen Umständen, verloren doch nichtsdestoweniger die erlangte Polarität viel langsamer wieder.

§. 14.

Wir wissen, daß die relative elektromotorische Kraft des Messings, wenn es einem elektrischen Strome ausgesetzt wird, der aus demselben in die damit in Berührung stehende Flüssigkeit übergeht, dermaßen gesteigert werden kann, daß jenes in der Elektromotoren - Skala über dem metallisch glänzenden Kupfer zu stehen kommt; ebenso wissen wir, daß das Kupfer durch einen entgegengesetzten Strom unter das Messing herabgebracht werden kann. *) Hieraus folgt, daß man die Polarität einer aus Kupfer-Messingpaaren construirten *Volta'schen Säule* leicht umkehren könne, indem man einen gewöhnlichen Apparat gehörig darauf einwirken läßt. Folgender Versuch beweist dieses durch die That.

Aus 5 Messing- und eben so viel Kupferscheiben, die sämtlich wohl abgeseuert und metallisch glänzend waren, bildete ich eine *Volta'sche Säule* mit Anwendung von in Brunnenwasser genästen Tuchstücken als feuchten Leitern. Das obere (Kupfer-) Ende, d. h. den negativen Pol derselben, setzte ich in Verbindung mit dem positiven eines 40paarigen, mit Salzwasser construirten, Becherapparates, und das untere (Messing-) Ende brachte ich mit dem negativen Pole des letztern in Gemeinschaft. Nach sechs Minuten fand ich in der Kupfer-Messingsäule, eine der ihr von Natur zukommenden entgegengesetzte Polarität, dergestalt, daß am Kupferpole eine positive Spannung von 2° und eine eben so große negative am Messingpole wahrgenommen wurde.

*) A. a. O. §. 66 und 67. und oben S. 41.

§. 15.

Beim Zink lassen sich nur sehr schwache Zeichen von Veränderung seiner elektromotorischen Kraft spüren, wofern man es mit den feuchten Leitern im Contacte läßt; weil dieses Metall das letzte ist in der elektromotorischen Skala der Leiter erster Klasse und weil im Contacte mit feuchten Leitern die zuvor erhöhte relative elektromotorische Kraft sehr leicht wieder herabsinkt. *) Hieraus folgt, daß *Ritter'sche*, aus Wechsellagen feuchter Leiter und Zinkplatten bestehende, Säulen nur sehr schwache Spannungen werden erlangen können, auch wenn sie sehr starken elektrischen Strömen ausgesetzt werden. Diefs wurde auch von *Ritter* beobachtet.

Ein aus 12 metallisch glänzenden, zu Bögen geformten und gehörig in Salzwasser eingetauchten Zinkstreifen bestehender, secundärer Becherapparat wurde dem elektrischen Strome von einem 58 paari-gen *Volta'schen* Apparate ausgesetzt. Nach 10 Minuten gab ein gewöhnlicher Elektrometer nur ein sehr schwaches Zeichen elektrischer Spannung zu erkennen und Abänderungen in Hinsicht weder auf Dauer des elektrischen Einflusses, noch auf Zahl der Zinkbögen oder Natur des feuchten Zwischenleiters waren im Stande, demselben eine gröfsere Spannung zu verschaffen. Wie möchte nun die bisher gangbare Erklärung auf dieses Verhalten secundärer Säulen aus Zinkstreifen sich anwenden lassen, jetzt, wo wir wissen, daß Zinkplatten, mit feuchten Leitern abwechselnd, nicht weniger geeignet sind elektrische

*) A. a. O. §. 72. und oben S. 42.

Ströme zu hemmen, als Kupferplatten? *) Und wie viel schwieriger noch wird die Anwendung jener Erklärung auf die Anomalie werden, welche die secundären Säulen aus Zinkplatten zuweilen darbieten, die nämlich unter dem Einflusse elektrischer Ströme bisweilen eine der gewöhnlichen entgegengesetzte Polarität zeigen? — eine Anomalie, die mir bei ähnlichen Versuchen oftmals vorkam, besonders bei, vor ihrer wiederholten Anwendung, nicht wieder frischen geputzten Zinkplatten, und die von der grossen Leichtigkeit abhängt, mit welcher die relative elektromotorische Kraft dieses Metalles durch den Contact mit feuchten Leitern geschwächt wird, **) weswegen die Platten, welche zum erstenmale genässt werden, einige und zuweilen eine sehr beträchtliche Zeit hindurch, in Vergleichung mit anderen, einen kleinen Grad elektrischer Heterogenität behalten.

§. 16.

Eine andere Thatsache, welche man zur Vertheidigung der Ritter'schen Theorie anzuführen pflegt, ist die, dass die primäre Säule einen Theil ihrer elektrischen Spannung verliere, während des Actes, in welchem sie ihre Kraft an die secundäre Säule mittheilt. In dieser Beziehung wird es von Nutzen seyn zu bemerken:

1. Dass der Verlust der primären Säule an elektrischer Spannung durchaus nicht derjenigen gleich kommt, welche die secundäre erlangt hat.
2. Dass unter gleichen Umständen die Spannungsabnahme der primären Säule um so grösser ist,

*) A. a. O. §. 33.

**) A. a. O. Art. II. Abschn. III; und oben S. 44.

je geringer die Anzahl der Wechsellagen in der secundären Säule.

3. Dafs, wenn man den Kreis des *Volta'schen* Apparates durch einen Körper schliesst, von eben so unvollkommener Leitungsfähigkeit, wie eine gegebene secundäre Säule, gleiche Schwächung des *Volta'schen* Elektromotors in einer bestimmten Zeit erfolgt.

4. Dafs endlich diese Schwächung viel rascher erfolgt, wenn man die Pole des *Volta'schen* Apparates mittelst eines Leiters erster Klasse in Verbindung bringt.

Eine *Ritter'sche* Säule von 10 Wechsellagen aus Kupfer und Wasser erlangte, nach vier Minuten langer Verbindung mit einer 40 paarigen primären, eine Spannung von ungefähr 5° ; die der *Volta'schen* Säule aber war auf ungefähr 13° herabgesunken, da sie doch vor der Vereinigung mit der secundären Säule eine Spannung von gegen 20° zeigte.

Eine *Ritter'sche* Säule von nur 5 Elementen, dem Einflufs desselben 40paarigen *Volta'schen* Apparates unterworfen, nachdem er seine Spannung von 20° wieder erlangt hatte, erreichte in 4 Minuten 2° elektrischer Spannung und die der primären Säule sank ungefähr auf 10° herab.

Ich schlofs den Kreis eines 40paarigen *Volta'schen* Apparates mit einer Wasserschicht von 6 Centimeter Dicke, und nach 6 Minuten war die Spannung desselben bis zur Hälfte herabgesunken. Als ich hierauf den nämlichen Apparat (nachdem er seine ursprüngliche Kraft wieder erhalten hatte) mit einer *Ritter'schen* Säule von 9 Wechsellagen schlofs, die einen jener Wasserschicht gleich unvollkommenen Leiter

abgab: *) so fand sich nach 6 Minuten die Spannung des *Volta'schen* Apparates gleichfalls bis auf die Hälfte der ihr von Natur zukommenden herabgesunken. **)

Als ich endlich den Kreis des elektromotorischen Apparates mittelst eines metallischen Bogens geschlossen, wurde seine Spannung wie in den eben beschriebenen Versuchen geschwächt, aber in weniger als einer Minute.

Wenn demnach die primären Säulen Verlust erleiden an elektrischer Spannung, indem sie die secundären Säulen wirksam machen: so rührt dies lediglich daher, daß diese die Elektrizität leiten. Uebrigens geht die Schwächung der elektrischen Spannung, welche im *Volta'schen* Apparate Statt findet, wenn man die Pole desselben mit einander verbunden hält, aus derselben Ursach hervor, welche der Spannung secundärer Säulen ihren Ursprung giebt. Denn die Kupferplatten werden durch den Kreislauf der Elektrizität geschwächt, in Hinsicht auf ihre relative elektromotorische Kraft, während die der Zinkplat-

*) Sowohl die Wasserschicht, als die 9 Wechsellagen von Kupfer und genähten Tuchstücken, verminderten, in den Kreis eines *Volta'schen* Apparates gebracht, die Wirkung desselben auf die mit dem Multiplicator umschlungene in gleichem Mafse.

**) Hierbei ist zu bemerken, daß, wenn der *Volta'sche* Apparat aus wenigen Plattenpaaren bestand, die Spannungsminderung desselben, bei Schließung des Kreises mittelst einer secundären Säule, kleiner ist, als wenn diese mittelst einer Wasserschicht von derselben Leitungsfähigkeit bewerkstelligt wird; und zwar deswegen, weil die, mit der *Volta'schen* in Verbindung stehende, secundäre Säule eine, der ersteren entgegengesetzte, Polarität annimmt, wodurch der elektrische Strom gewissermaßen verlangsamt oder geschwächt wird.

te gesteigert wird, und es resultirt daher eine schwächere elektrische Strömung in jedem Paare, und folglich eine minder starke Spannung des ganzen Apparates.

Bei dieser Gelegenheit ist folgende beiläufige Bemerkung an ihrem Platze. Das Kupfer erlangt nämlich die, während seiner Paarung mit Zink und Geschlossenhalten dieser Kette, verloren gegangene elektromotorische Kraft von Neuem recht gut wieder, wenn man den Kreis öffnet; und ebenso verliert das Zink unter diesen Umständen seine, bei den angegebenen Verhältnissen erhöhte, elektromotorische Kraft wieder, wie ich dies anderwärts gezeigt habe. *) Hieraus geht als Folgerung hervor, daß die *Volta'schen Apparate* bei Schließung der Pole von ihrer Kraft verlieren, diese aber wieder gewinnen müssen, wenn der elektrische Kreislauf eine Zeit lang unterbrochen wird. Diese Thatsache, deren Richtigkeit ich schon sehr viele Male dargethan habe, und die zum Theil auch von anderen Physikern, **) und von *Ritter* selbst, ***) beobachtet worden, gab mir den Gedanken ein, abwechselnden Gebrauch von mehreren Säulen zu machen, wenn es sich darum handelte, eine gewisse Substanz längere Zeit hindurch einem elektrischen Strome auszusetzen. Aber ich behalte mir die Abhandlung dieses Gegenstandes für eine andere Gelegenheit vor, und endige die gegenwärtige mit den Schlußfolgerungen:

*) A. a. O. §. 66. und oben S. 41.

**) Vgl. die oben angeführte Abhandlung der Professoren *Configliachi* und *Brugnatelli* über ein- und doppelpolige Leiter S. 352.

***) *Journ. de Physique* a. a. O. S. 355.

1. Dafs die elektromotorische Kraft secundärer Säulen nicht erzeugt werde von dem Hindernifs, welches sie dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegensetzen, und zwar deswegen: weil sie eine Polarität erlangen, derjenigen gerade entgegengesetzt, welche die, mit denselben in Verbindung gestandenen, primären Säulen zeigen; weil sie um so leichter eine gegebene Spannung erlangen, je rascher der elektrische Strom sich fortbewegt; und weil sie, je nach der verschiedenen Natur der Metallplatten, welche man dazu anwendet, eine verschiedene Fähigkeit, elektromotorisch wirksam zu werden, zeigen.

2. Dafs die Säulen zweiter Klasse, *) welche sich beim Durchgange der Elektrizität in den Ritter'schen bilden, wenig oder gar keinen Einfluß auf ihre Thätigkeit haben, weil durch Umwendung und Veränderung der feuchten Lagen in denselben ihre Polarität nicht gestört wird.

3. Dafs die Polarität der secundären Säulen einzig und allein hervorgehe aus den Veränderungen, welche der elektrische Strom in den Oberflächen der,

*) Von diesen wurde bekanntlich, seit *Volta's* solches aussprach, fast allgemein die Wirksamkeit der Ritter'schen Ladungssäule abgeleitet; ja man behandelte diese Sache gewissermassen als abgemacht, wie man denn auch in der neuesten Abhandlung *Davy's* „über das Verhältnifs zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen“ in den *Philos. Transact.* für 1826. (s. den Auszug in *Baumgartner's* Zeitschrift für Chem. und Phys. B. II. S. 458.) dieselbe Ansicht wieder ausgesprochen findet. Vgl. auch *Berzelius* Jahresbericht VI. S. 24. — Um so wichtiger war die Mittheilung dieser gründlichen Arbeit *Marianini's*, um einen geltend gewordenen Irrthum zu widerlegen.

d. Red.

mit feuchten Leitern im Contact befindlichen, Metallscheiben einleitet: weil die abgewaschenen und abgetrockneten Platten noch fähig bleiben, *) bei Zusammenschichtung mit genähten Tuchlappen einen elektrischen Kreislauf zu bewirken, und weil sämmtliche Erscheinungen, welche die secundären Säulen darbieten, in eben dieser Thatsache eine leichte und völlig adäquate Erklärung finden.

3. Ueber die Reduction der Metalle durch einander
auf nassem Wege,

von

Dr. Gustav Wetzlar.

praktischem Arzt in Hanau, der Wetteranischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde daselbst zweitem beständigen Secretär.

§. 1.

Wenn *Sylvester* **) den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand, vor mehr als zwanzig Jahren, einen vernachlässigten Theil der Chemie nannte, so finde ich diese Behauptung jetzt noch gültig, in einer Zeit, wo die chemische Wissenschaft einen so viel höhern Standpunct erreicht hat. Man muß sich in der That wundern, daß wir uns mit einer Theorie dieser Reductionen begnügen können, die bei einigem Nachdenken schon, als durchaus unzurei-

*) Gerade dieß war es, was *Ritter* behauptete und was früher so nachdrücklichen Widerspruch fand. Man vergleiche *Gilbert's Annalen der Phys.* 1807. B. 26. S. 127—136. Hieraus wird man zugleich ersehen, daß gerade dieselbe Erklärung, welche *Marianini* von der Wirkung der *Ritter'schen Säule* giebt, schon von *Ritter* in seinem *elektrischen Systeme der Körper*, das 1805 erschienen, gegeben worden ist. Vgl. d. vorh. Heft S 312. d. Red.

**) *Gehlen's Journ. f. d. Chem. u. Phys.* B. I. H. 3. S. 539.

chend erscheinen muß. Alle Bedingungen, welche vorlängst *Vauquelin*, *) und in neuerer Zeit *Fischer*, **) als nothwendig für das Gelingen der Fällung eines Metalls aus seiner Auflösung durch ein anderes angegeben haben, halten eine schärfere Prüfung um so weniger aus, als sie nicht zu erklären vermögen, warum die Reduction, bei der Anwesenheit aller von ihnen aufgezählten Momente, in so manchen Fällen *nicht Statt findet*. Eisen z. B. in salpetersaure Kupfersolution gebracht, überzieht sich sogleich mit einem Niederschlage von Kupfer; in der Auflösung des salpetersauren Silbers dagegen bleibt es unverändert, während diese augenblicklich durch Kupfer zersetzt wird. Die Summe der Affinitäten des Eisens zum Sauerstoff und seines Oxyduls zur Salpetersäure übertrifft die des Kupfers zu denselben Stoffen bei weitem; ist dieses nun, wie man annimmt, der Grund, warum es das Kupfer aus der salpetersauren Auflösung wieder herzustellen vermag, so müßte es ja um so eher das Silber aus derselben Säure niederschlagen können, da diese Fällung, wie ich erwähnt habe, so leicht durch Kupfer erfolgt? Kommt, wie *Fischer* meint, die Verwandtschaft des fällenden Metalls zu dem zu präcipitirenden bei diesen Reductionen stets in Betracht, und glaubt daher der eben genannte Naturforscher durch die geringe Affinität des Eisens zum Silber das Nichtzustandekommen der Reduction der salpetersauren Silbersolution durch Eisen erklären zu können: so vergiftet er, daß letz-

*) *Scherer's* allgem. Journ. d. Chem. B. III. S. 331.

**) *Poggendorf's* Annalen d. Phys. u. Chem. B. IV. St. 3. S. 291.

teres zum Kupfer noch geringere Verwandtschaft besitzt, und also auch dieses nicht aus seiner salpetersauren Auflösung fällen dürfte; endlich erinnert er sich nicht, daß es das schwerlösliche schwefelsaure und das ganz unlösliche salzsaure Silber ohne Schwierigkeit reducirt; und scheint zu übersehen, daß das salpetersaure Silber selbst nicht *unbedingt* unzersetzbar durch Eisen ist.

Es ist wenig damit gewonnen, daß wir die angeführte Thatsache mit dem Ausdrucke: „*Anomalie*“ belegen. Erleidet ein Gesetz in einem einzigen Falle eine Ausnahme, so läßt sich jener Ausdruck insofern rechtfertigen, als wir damit sagen wollen, ein zur Zeit noch unbekannter Umstand hebe hier die bestehende Regel auf. Bei den gegenseitigen Fällungen der Metalle aber, dürfte es nicht schwer fallen, eine *Menge* von Beispielen anzuführen, deren Erklärung die jetzige Theorie dieser Reductionen nur unter Schwierigkeiten und Widersprüchen versuchen kann. So erleidet, um nur einige anzuführen, auch das essigsäure Silber durch Eisen nur eine höchst unbedeutende Zersetzung; Blei fällt das Kupfer aus der Salz- und Salpetersäure, nicht aber aus der Schwefelsäure, zu welcher sein Oxyd eine so beträchtliche Verwandtschaft besitzt; Zinn fällt das Kupfer nicht aus der neutralen essigsäuren Auflösung, hingegen aus der schwefel- salz- und salpetersauren u. s. w. *) Indem man nun gezwungen ist, so häufige Anomalien von den hier aufgestellten Gesetzen zuzugeben, legt

*) Diese Beispiele, welche ich leicht noch vermehren könnte, habe ich durch eigene Versuche aufgefunden.

man in der That nur ein indirectes Geständniß der Unrichtigkeit dieser Gesetze ab.

Die *Elektricität* läßt man insgemein in neueren Zeiten eine sehr untergeordnete Rolle bei diesen Fällungen spielen. Ritter's Annahme, daß die Präcipitation eines Metalls durch ein anderes schon vom ersten Augenblicke an ein *galvanischer Proceß* sey, in welchem das fällende Metall und die Solution des niederzuschlagenden einander berührten, daß demnach die *Elektricität*, als *erstes und wesentliches Agens*, gleich die Fällung des ersten reducirten Theilchens bewirke, fand, da er sie mehr durch *Raisonnement*, als auf experimentellen Wege begründete, nur zu ihrer Zeit einige Beachtung, und verlor sich späterhin, bei der größeren Verbreitung der elektrochemischen Theorie, in der allgemeinen Ansicht, daß überhaupt die *Elektricität* als die erste Ursache aller chemischen Wirkung zu betrachten sey. Indem jedoch diese Ansicht — oder der Satz: daß die Verwandtschaft der Stoffe durch ihren elektrischen Gegensatz begründet werde — bis jetzt nur als Hypothese gilt, fahren die Chemiker fort alle Erscheinungen als chemische zu bezeichnen, wo nicht das Zugesehyn der *Elektricität* und ihr ursächliches Verhältniß zu den Verbindungen oder Trennungen der ponderablen Stoffe, aus ihren bekannten Gesetzen mit Sicherheit darzuthun ist. Und so verweisen denn fast alle chemischen Schriftsteller in der neuesten Zeit die Metallreductionen in die Klasse der chemischen Prozesse, welche, gleich allen übrigen, durch *Affinitätsgesetze* (deren Unzulänglichkeit ich eben gezeigt habe) bestimmt werden, und gestehen der *Elektricität* erst dann eine *Mitwirkung*

zu, wenn, nach Fällung einiger reducirten Theilchen, diese mit dem reducirenden und der Flüssigkeit offenbar eine einfache Kette bilden, deren Einfluss auf die Formirung des Niederschlags zu sogenannten *Metalldäumen* und auf Förderung der Auflösung des fällenden Metalls unbestreitbar ist. *)

Das Ungenügende unserer bisherigen Theorie dieser Reductionen wäre schon längst in die Augen gefallen, wenn wir eine genauere und umfassendere Kenntniss von einem jeden Metalle besäßen, aus welchen Verbindungen mit den Säuren dasselbe durch andere Metalle, und namentlich durch welche es gefällt würde. Aber hier hat man gleich von Anfang, seit Gründung einer wissenschaftlichen Chemie durch *Lavoisier* den Fehler begangen, das in einigen Fällen Beobachtete durch einen zu wenig begründeten Inductionsschluss auf die übrigen überzutragen, und so nach vorgefassten Affinitätsgesetzten Fällungen *da* anzunehmen, wo sie in der That *nicht* erfolgen. Es sind auf diese Weise Angaben in die chemischen Schriften übergegangen, welchen der Versuch widerspricht, und welchen man später um so weniger misstraute, als man sie auf Erfahrungen gegründet glaubte. So fäh-

*) Dafs die hierbei entstehende Kette *hauptsächlich* durch die Zersetzung des Wassers wirke, wobei der freiwerdende Sauerstoff an das fällende Metall trete, der Wasserstoff aber zur Wiederherstellung des aufgelösten verwendet werde, ist eine Annahme, welche schon darum wenig für sich hat, weil Wasserzersetzung durch einen einfachen Elektromotor nur sehr spärlich, und gewöhnlich nur dann erfolgt, wenn das positive Metall schon für sich das Wasser zu decomponiren vermag, eine so geringe und langsame Wasserzersetzung aber zur Erklärung der mehrentheils sehr rasch und schnell anwachsenden Metallvegetationen nicht hinreichend ist.

ren noch manche ältere Lehrbücher, nach dem angenommenen Range in der Wahlanziehung zum Sauerstoff, fast alle Metalle in einer grossen Reihe auf, wo immer das folgende das zunächst und sämtliche übrigen vorhergehenden aus *allen* ihren Auflösungen reduciren soll, ohne sich darum zu bekümmern, ob diese Anordnung der Wirklichkeit *überall* entspreche. Indem man solchergestalt überhaupt mehr annahm, als man den vorhandenen Versuchen und Beobachtungen nach berechtigt war, blieb ohne Zweifel eine grosse Zahl von sogenannten Anomalien unbekannt, deren Auffinden und näheres Erörtern uns mißtrauischer auf die für diese Fällungen aufgestellten Gesetze gemacht hätte. Sind nicht, um ein auffallendes Beyspiel anzuführen, die Chemiker insgesamt darüber einig, daß alle Kupfersalze durch Eisen zersetzbar seyen, und beruht wohl diese Annahme am Ende nicht darauf, daß diese Zersetzung bei dem salz- schwefel- und salpetersauren Kupfer beständig wahrgenommen wurde, also bei denjenigen Kupfersalzen, welche dem Chemiker gewöhnlich durch die Hand gehen? Directe Versuche aber, wie man sehen wird, ergeben die Unrichtigkeit dieser Behauptung, sobald sie von *allen* (neutralen) Kupfersalzen gelten soll. So wird z. B. aus der tiefblauen Lösung des *weinsauren Kupferoxyd - Kali's* selbst durch Kochen mit Eisen oder gar Eisenfeile kein Kupfer gefällt!

Eine andere und vorzügliche Ursache, warum die Theorie der Metallreductionen noch so wenig im Reinen ist, finde ich darin, daß man dem Detail der bey denselben vorkommenden Erscheinungen zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat. Der Einfluss

der Temperatur, des Zutritts der Luft, des Grades der Concentration der zu reducirenden Auflösung, ihrer neutralen oder sauren Beschaffenheit, die Fälle in welchen Legirungen und Gasentwickelungen sich zeigen u. s. w., sind lauter Dinge, welche, ihrem Interesse für die Wissenschaft nach, eine weit sorgfältigere Beachtung verdienen, als ihnen bisher zu Theil wurde.

Kann indess ein einzelner Forscher kaum allen Anforderungen Genüge leisten, die man an den Experimentator auf diesem Felde, besonders in letztgedachter Beziehung, machen kann: so muß schon jeder Beitrag dazu willkommen seyn, zumal ein solcher, welcher, neues Licht über diesen Gegenstand zu verbreiten und eine richtigere Theorie desselben zu begründen, nicht ohne Grund verspricht. In wiefern dieß die folgenden Versuche thun, will ich dem Urtheil des chemischen Publicums anheimstellen; ich schmeichle mich wenigstens, daß schon die nicht gewöhnliche Art, wie ich dieselben anstellte, einen Gewinn für die Wissenschaft bringen werde, und daß mehrere der erhaltenen Resultate selbst für die Theorie der ganzen Chemie von Interesse und Wichtigkeit seyn dürften. Insbesondere hoffe ich, daß die elektrochemische Ansicht aus ihnen vielleicht neue und überzeugendere Beweise entlehnen könne, als sie deren bis jetzt besitzt.

Ich habe die meisten Versuche mit Kupfersolutionen angestellt, und als reducirendes Metall dienten fast immer viereckigte Eisenstäbchen von $1 - 1\frac{1}{2}$ Zoll Länge, $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$ Zoll Breite, und einigen Linien Dicke, welche ich selbst vor jedem Versuche durch sorgfältiges Ueberfeilen blank machte, um von der vollkom-

menen Reinheit ihrer Oberfläche überzeugt seyn zu können — Umstände die mir nicht zu geringfügig scheinen, angeführt zu werden, damit der die Versuche wiederholende Forscher hier nichts übersehe, was auf den Erfolg derselben etwa von Einfluss ist:

§. 2.

Bringt man auf die Oberfläche eines blanken Eisenstäbchens einige Reihen einzelner Tropfen einer mäßig concentrirten Auflösung des salpetersauren Kupferoxyds: so wird man mit Ueberraschung wahrnehmen, *dass das Verhalten der einzelnen Tropfen ein durchaus verschiedenes* ist. Einige zersetzen sich, so wie sie das Eisen berühren und überkupfern es; andere erst nach einer oder mehreren Minuten; andere nach einer oder etlichen Stunden; einige wenige sind noch nach vielen Tagen unzersetzt. — Warum diese letztern in einer so langen Zeit nicht krystallisiren, ist leicht einzusehen, da das salpetersaure Kupferoxyd ein zerfließliches Salz ist.

Bringt man auf mehrere Stäbchen zugleich Tropfen, so findet man, dass, während z. B. auf einem fast *alle* Tropfen innerhalb einer Stunde *zersetzt* werden, auf einem andern die *meisten* sehr lange *unverändert* bleiben.

Dieses verschiedene Verhalten der einzelnen Tropfen hängt jedoch nicht von einer sichtbar verschiedenen Beschaffenheit der Oberfläche des Eisens ab. Ein polirtes, fast spiegelglattes Stäbchen zeigte fast keine einzige Stelle, die von einem auf dieselbe gesetzten Tropfen nicht bald überkupfert worden wäre, während auf anderen, die eine rauhe Oberfläche besaßen, fast *alle* Tropfen sehr lange unzer-

setzt blieben. Manchmal war es gerade eine *rissige* Stelle, auf welcher ein Tropfen keine Veränderung erlitt. *)

Merkte ich mir genau die Stellen, welche nicht überkuppert wurden, und überfeilte das Eisen von Neuem, so zeigten gerade dieselben Stellen nun mitunter eine reducirende Kraft.

Wem fällt beim Lesen dieses Versuches nicht sofort seine nahe Beziehung zu den bekannten *Jäger'schen* Experimenten mit feuchten reagirenden Papieren ein, welche auf die Oberfläche polirter Zinkplatten oder platter Eisenstäbe gebracht wurden? Wenn diese indess von mancher Seite, vorzüglich von *Fischer*, den Einwurf erfahren müssen, daß die verschiedene Reaction der Metalloberfläche gegen die Papiere von einem unvermeidlichen, ungleichen Anliegen der letztern an erstere herrühren könne: so fällt, bei obigem Versuche, jede solche Deutung weg, und nichts beweist augenscheinlicher die innere Differenz der Oberfläche des Eisens, und wie sie gegen die gedachte Kupferlösung vollkommen den Werth zweier heterogenen Metalle annimmt, eines *positiven*, da wo die Reduction geschieht, und eines *negativen*, da wo sie ausbleibt oder sehr spät erfolgt. **)

*) Ich mache auf diesen Umstand aufmerksam, weil er gegen die *Ritter'sche* Vorstellungweise spricht, als rühre eine solche Heterogenität eines Metalls von den Erhabenheiten und Vertiefungen seiner Oberfläche her, welche diese, sie erscheine auch noch so homogen, besitze.

**) Im Sinne der elektrochemischen Theorie eines *Berzelius* und *Schweigger* kann man sich vorstellen, daß an ersteren Stellen das Eisen aus Zusammenhäufungen von Moleculen (oder Krystallen) bestehe, bei welchen der positive Pol vorherrscht, an letzteren hingegen aus solchen,

In der That zeigen letztere Stellen zu ersteren ganz das bekanntê Verhalten eines negativen Metalls.

bei welchen der negative die Oberhand hat. Unter anderen nachher anzugebenden Umständen wird bei *al'en* Moleculen der positive Pol vorherrschend, d. h. das Eisen wird überall auf seiner ganzen Oberfläche, positiv. *d. Verf.*

Der Ausdruck „elektrische Molecule (oder Krystalle),“ den der H. V. gebraucht, setzt etwas gleich, was höchst verschieden ist. Elektrische Molecule bezeichnen eine Hypothese, während elektrische Krystalle eine Thatsache ausdrücken. Erstere werden im Sinne der geltend gewordenen elektrochemischen Theorie entweder als positiv oder als negativ gedacht, je nachdem von Alkalien oder Säuren die Rede; letztere sind, so weit unsere Beobachtungen reichen, selbst im zartesten Staube (welche Körperdifferentialle man Molecule nennen mag, obwohl zweckmäßiger der mathematische Ausdruck beibehalten wird) als polarisch, folglich als zugleich positiv und negativ zu denken. Die geltende elektrochemische Theorie geht von den Erscheinungen an *Volta's* Säule aus, und kümmerte sich nie um die Eigenschaften elektrischer Krystalle, ja erwähnte dieselben sogar nie; *Schweigger's* krystallelektrische Theorie bezieht dagegen alles auf die, durch Versuche nachzuweisenden, Eigenschaften elektrischer Krystalle, von welcher Seite her selbst die Erscheinungen an *Volta's* Säule (welche viel zu sehr zusammengesetzt und viel zu dunkel noch sind, als daß sie als Grundlage einer elektrochemischen Theorie dienen könnten) ihre weitere Aufklärung erwarten. — Uebrigens ist hier auch an *Schweigger's* Abhandl. über das *Verhältniß des chemischen Processes zu dem elektrischen* (in *Gehlen's* Journ. der Ch., Ph. u. Min. VII, S. 160.) zu erinnern, wo namentlich auch die gegenseitigen Metallreductionen im Verhältniß zu *Jüger's* Grundversuch mit Zinkplättchen und reagirenden Papieren betrachtet, dabei aber auch auf den Einfluß des Grades und der Vermischung mit Wasser (als feuchtem Leiter) Rücksicht genommen wird. Vgl. auch im Journ. der Chem. u. Phys. d. ält. Reihe B. V. S. 337. *Zimmermann's* Abhandl. über diesen Gegenstand. Um so erwünschter aber müssen die weiteren Aufklärungen seyn, welche wir durch obige sehr gründliche und interessante Abhandlung erhalten. *d. Red.*

Vereinigt man mehrere, nahe beisammen stehende, unzersetzte Tropfen zu einem einzigen grösseren, so bleibt auch dieser unverändert; zieht man aber nun mit einem Glasstäbchen eine Linie zu ihm hin von einer in der Nähe befindlichen sich überkupfernden Stelle, so verbreitet sich augenblicklich die Reduction von dieser über die ganze von den vereinigten Tropfen bedeckte Eisenoberfläche. Offenbar dient letztere aber bloß als negativer Pol zur Anlagerung des gefüllten Kupfers, dessen Fällung nebst Auflösung des Eisens fortwährend von jener communicirenden positiven Stelle ausgeht.

Ich erwarte nicht etwa den Einwurf zu hören, daß die Stellen des Eisens, welchen ich den Werth eines negativen Metalls beilege, doch nicht unbedingt das salpetersaure Kupfer unzersetzt lassen, indem die Reduction hier nur nach einer längern Zeit eintrete. Es ist bekannt, daß ein leicht oxydables Metall gegen ein anderes, welches es minder ist, mit vollem Recht als ein positives bezeichnet werden darf. Gründet sich ja die Bildung der Buchholz'schen secundären Kette nur darauf, daß ein und dasselbe Metallstück, indem es mit zwei übereinander geschichteten Flüssigkeiten in Berührung steht, die ungleich oxydirend auf dasselbe einwirken, mit der stärker oxydirenden positiv, mit der schwächeren negativ wird. Und überdiß haben v. Yelins und Becquerel's Versuche gezeigt, daß, wenn ein Streifen eines Metalls mit seinen beiden Enden nach einander in eine Säure getaucht wurde, von dem zuerst eingetauchten, also früher angegriffenen Ende, positive, von dem zuletzt eingetauchten, negative Electricität ausgeht.

Es läßt sich in obigem Versuche selbst eine *Differenz* in der *Intensität* und *Stärke* der *positiven* Stellen nachweisen. Bei einiger Aufmerksamkeit auf den Hergang der Reduction in den einzelnen Tropfen wird man nämlich finden, daß, wenn sie auch *gleichzeitig* in einigen beginnt, sie dennoch in *ungleichen* Zeiten vollendet wird. Ist in diesem z. B. die blaue Farbe in einigen Augenblicken verschwunden und der Tropfen in salpetersaures Eisenoxydul umgewandelt, so dauert diese Veränderung bei dem andern eine weit längere Zeit; bei dem ersteren fällt das Kupfer schnell und zwar dunkelfarbig oder braun nieder, bei dem andern überzieht sich die Oberfläche des Eisens nur sehr langsam mit einer rothen Kupferhaut; bei jenem steigen während der Zersetzung viele Gasbläschen in dem Tropfen auf, bei diesem ist die Entbindung des Gases viel seltener und sparsamer. Im letztern Falle ist offenbar die reducirende Kraft der positiven Stelle von geringerer Intensität, das Kupfer fällt daher langsam und rein, also mit seiner ihm zukommenden rothen Farbe, nieder; es wird aus demselben Grunde weniger Gas (dessen Natur man weiter unten kennen lernen wird) entwickelt. Im ersteren Falle hingegen findet das Gegentheil Statt; die Zersetzung geht rasch vor sich, die positive Stelle vermag nicht nur die Kupferlösung, sondern selbst einen kleinen Theil des, mit Beginn der Reduction entstehenden, salpetersauren Eisenoxyduls zu zersetzen, wo nun die gefällten Eisentheilchen sich sogleich mit dem Kupfer legiren, und dem Niederschlag eine dunklere Farbe ertheilen.

Muß man, nach dem Bisherigen, eine der Art

und dem Grade nach ungleiche Polarität auf der Oberfläche des Eisens zugeben: so darf man nicht vergessen, daß sie keine stetige Größe ist. Das beschriebene Verhalten gilt daher nur von der gewöhnlichen Temperatur; erhöht man diese ein wenig, so zeigt das Eisen sich an *allen* Stellen *positiv* gegen der salpetersauren Kupfersolution; die aufgetupften Tropfen werden dann *überall* auf dem Stäbchen *zersetzt*.

Was nun hier bei *erhöhter* Temperatur zwischen dem Eisen und der salpetersauren Kupferlösung eintritt, findet bei der salz- und schwefelsauren schon bei der *gewöhnlichen* Statt. Wenn man daher Tropfen der letztgenannten Auflösungen auf Eisenstäbchen bringt, so erfolgt die Reduction augenblicklich an *allen* Puncten ihrer Oberfläche.

Aber merkwürdig wird man es finden, daß, wenn ich die zu obigem Versuche angewandte salpetersaure Kupfersolution mit zwei oder drei Theilen Wasser verdünnte, und von dieser *diluirten Auflösung* auf Eisenstäbchen tropfte, ebenfalls *fast überall* eine auf der Stelle eintretende und rasch fortschreitende *Zersetzung* zu Stande kam. Nach gewöhnlichen chemischen Ansichten dürfte sich diese Erscheinung kaum erwarten lassen; daher auch *Fischer*, der nur von letzteren ausgeht, meint, daß im Allgemeinen zu einer schnellen Reduction eine *concentrirte Auflösung* der Metalle vortheilhafter sey. Hier sieht man nun gerade das Gegentheil. Ich finde die Erklärung darin, daß das Eisen mit der verdünnten salpetersauren Kupferlösung stärker positiv wird, als mit der *concentrirteren*.

Eisenstäbchen, die man unter letztere legt, werden sehr schnell allenthalben mit Kupfer überzo-

gen. Dieses Verhalten folgt nothwendig aus dem oben Angegebenen, daß, obschon die Reduction nur von einigen Stellen ausgeht, bei Continuität der Flüssigkeit, das gefällte Kupfer sich sogleich auch auf alle negative Stellen absetzt.

Legt man aber ein Eisenstäbchen in eine *Auflösung des krystallisirten salpetersauren Kupfers in Alkohol*, so bleibt es *blank*, selbst wenn man noch einige Tropfen Salpetersäure hinzusetzt. Fischer hat also Unrecht, im Widerspruch mit *Grotthufs* zu behaupten, das alle in Weingeist gelösten Kupfersalze eben so gut durch diejenigen Metalle reducirt würden, welche sie aus ihren wässerigen Auflösungen zu fällen vermögen. *) In jener weingeistigen Flüssigkeit verhält sich also das Eisen ganz *negativ*. **) Aber selbst in der wässerigen Auflösung des salpetersauren Kupfers bleibt Eisen unverändert, wenn man zuvor ein wenig salpetersaures Silber hinzugesetzt hat. Es wird in diesem Falle weder Silber noch Kupfer gefällt.

Der mit bedeutender Cohärenz begabte Stahl hat schon für sich in der salpetersauren Kupferlösung den Werth eines *negativen* Metalls. Ein *polirtes Stahlstäbchen lag zwei Tage unter derselben, ohne überkuppert zu werden*.

§. 3.

Ehe ich zu weiteren Reductionsversuchen fortgehe, wird es in vieler Hinsicht nicht uninteressant

*) *Gilbert's Annalen d. Phys. B. XII, St. 3. S. 259.*

**) Die Auflösung des Chlorkupfers in Alkohol dagegen wird augenblicklich reducirt durch Eisen; ein Beweis, daß nicht etwa das schlechte Leitungsvermögen des Weingeistes im obigen Falle alleinige Ursache der ausbleibenden Reduction ist.

seyn, in einer kleinen Abschweifung, das Verhalten des Eisens beim einfachen Oxydationsproceß näher in Augenschein zu nehmen.

So überraschend es im ersten Augenblicke ist, die Oberfläche des Eisens ein verschiedenes Verhalten mit der darauf getropften salpetersauren Kupferlösung annehmen zu sehen, so verliert dieß doch viel von seinem Befremdenden, wenn man es an andere, zum Theil längst bekannte Thatsachen anzureihen versucht.

Man weiß, daß das blankste Eisen an feuchter Luft nur an einigen Stellen rostet, während die übrigen lange ihren Glanz behalten. Legt man ein solches Stäbchen unter Wasser, so sieht man es anfänglich nur hie und da anlaufen, und ist auch nach Verlauf einer gewissen Zeit z. B. nach 24 Stunden seine ganze Oberfläche mit gelbem Oxydhydrate bedeckt, so wird man dennoch, sobald man es abstreicht, leicht wahrnehmen können, daß nur einige Punkte rauh und angegriffen erscheinen, und daß das Oxyd auf vielen blank gebliebenen nur lose aufliegt. *)

*) Ich kann bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, anzumerken, daß man sehr irrig noch mitunter die Behauptung aufstellt, welche aus der antiphlogistischen Theorie herrührt, daß das Rosten des Eisens in der gewöhnlichen Temperatur auf Kosten des Wassers geschehe, indem es im Stande sey, bei Zutritt der Atmosphäre, dasselbe zu zerlegen. Nun fand ich, bei der aufmerksamsten Beobachtung des Herganges der Oxydation des Eisens unter Wasser, bei Luftzutritt, nicht die geringste Entwicklung von Wasserstoffgas, welche alsobald sichtbar ist, wie dem Wasser eine Säure beigemischt wird, sey ihre Menge auch so gering, daß sie kaum das Lackmuspapier afficirt; man sieht dann sogleich kleine Gasbläschen das Eisen hier und da bedecken. Bei Abwesenheit einer Säure und un-

Es sind also auch hier positive und negative Stellen nachgewiesen. Auch hier findet sich bei Erhöhung der Wärme eine Steigerung aller positiven Pole ein; das Eisen oxydirt sich dann, selbst auf Kosten des Wassers, was es, wie ich in der Anmerkung angeführt habe, bei der gewöhnlichen Temperatur nicht thut. Aber selbst bei dieser tritt Wasserzersetzung ein, wenn man das Eisen mit einem electronegativen Metall, (z. B. Quecksilber) dessen Berührung seine Positivität zu vermehren vermag, unter Wasser legt.

Auf der andern Seite kann man die Oxydation des Eisens gänzlich aufheben, wenn man es negativ macht

ter den gewöhnlichen Umständen rostet es in reinem oder salzhaltigen Wasser, oder in feuchter Luft; nur durch Anziehung des atmosphärischen Sauerstoffs, dessen bloßer Uebenträger zum Eisen das Wasser ist. Darum rostet es weder in einem vollkommen luftfreien Wasser, noch in ganz trockener Luft; darum oxydirt es sich ferner weniger, als im bloßen Wasser, in gesättigten Auflösungen von Neutralsalzen, weil diese weniger Capacität für die atmosphärische Luft besitzen. Ist z. B. ein Eisenstäbchen, unter reinem Wasser in einem offenen Gefäße liegend, nach einem Tage dick mit Oxyd belegt; so ist es unter gleichen Umständen in einer gesättigten Kochsalzlösung sichtbar weniger oxydirt, in einer solchen Salpeterlösung bloß mit einer dünnen Lage grünen Oxyduls spärlich bedeckt, und mit noch weniger Oxydul besetzt, findet man es in concentrirter schwefelsauren Kaliallösung. Ich glaube indess nicht, daß die ungleiche Stärke der Oxydation in diesen Salzlösungen allein von ihrem verschiedenen Gehalt an atmosphärischer Luft, für welche eine jede ein anderes Absorptionsvermögen besitzt, abhängt; sondern ich halte dafür, daß die ungleiche Stärke des positiven Zustandes, welchen das Eisen in den verschiedenen Lösungen annimmt, auch hierbei von großem Einflusse ist, da es in einer verdünnten Auflösung des schwefelsauren Kalis auch weniger rostet, als im bloßen Wasser.

durch Vereinigung mit einem elektropositiven Metalle. Ein Eisenstäbchen in Berührung mit einem Zinkblech unter Wasser liegend, war nach einigen Tagen noch völlig blank; blofs Zinkoxyd war gebildet worden. Selbst in einer Kette mit Zwischenraum wurde die Oxydation vollkommen aufgehoben. Ich füllte zwei nebeneinander stehende Gläser mit verdünnter Kochsalzlösung an, und setzte sie durch mit derselben befeuchtete Baumwolle in Communication. In das Eine brachte ich hierauf ein Eisenstäbchen, in das Andere ein Stück Zinkblech; beide Metalle waren durch Silberdrath verbunden. Nach einigen Tagen war das erstere noch ganz rein und unangegriffen. *)

Man kann die Oxydation des Eisens unter Wasser, aber auf eine noch einfachere Weise, nämlich *aufserhalb* der galvanischen Kette, zu Nichte machen, wenn man elektropositive Materien in dem Wasser auflöst, wodurch das in demselben befindliche Eisen

*) Diese Aufhebung des Oxydationsprocesses am negativen Pole der einfachen Kette ist bekanntermassen von *Davy* (dem ich obigen Versuch nachbildete) höchst sinnreich benutzt worden, den Kupferbeschlag der Schiffe vor dem Angriff des Seewassers zu beschützen, indem er kleine Stücke Zink oder Eisen an denselben befestigte. Ehe ich noch *Davy's*, diesen Gegenstand betreffende, Abhandlung gelesen hatte, war es mir bereits klar, daß der Nutzen der Verzinnung des kupfernen Küchengeräths zum Theil auf gedachtem Principe beruhe, und nicht allein, wie man häufig angiebt, dahin zu erklären sey, daß das, minder in den schwachen Säuren der Speisen auflösliche, Zinn eine schützende Decke über das schädliche Kupfer bilde. Es ist daher meine Ueberzeugung, daß ein großer Theil der Verzinnung eines kupfernen Gefäßes abgenutzt und das Kupfer entblößt seyn könne, ohne daß es deswegen (mit Ausnahme einiger Fälle) aufgelöst werde.

gleichfalls elektronegativ wird. In Ammoniak- oder Kalihaltigem Wasser verliert letzteres alle Anziehung zum atmosphärischen Sauerstoff. Sey die Menge des darin enthaltenen Ammoniaks auch so gering, daß sie sich kaum dem gerötheten Lackmuspapier zu erkennen giebt, so erhält das Wasser dennoch hierdurch schon die Eigenschaft, die Oxydation eines unter demselben liegenden Eisenstäbchens, oft *viele Stunden* lang zu verhindern. Bei so geringem Gehalt an Ammoniak ist dies indels nur bei *einigen* Stäbchen der Fall; die *meisten* zeigen unter so schwach alkalischem Wasser hie und da *Stellen*, an welchen sich *grünes Oxydul* bildet (was viel langsamer, als in reinem Wasser, in gelbes Oxydhydrat übergeht). Ist aber die Menge des im Wasser gelösten Alkalis bedeutend, so bleiben alle Stäbchen unoxydirt. Demungeachtet vermag man auch in dem letzten Falle an vielen Stellen der Stäbchen wieder positive, sich oxydirende Punkte hervorzurufen, wenn man eine gewisse Menge Salmiak oder Kochsalz zu der alkalischen Flüssigkeit hinzusetzt, und, selbst nach diesem Zusatze kann man wiederum von Neuem alle Oxydation, an frisch hineingelegten Stäbchen aufheben, fügt man nur zu dem alkalisch-salzigen Wasser eine neue Portion Alkali hinzu. So steht es also gewissermaßen in unserer Gewalt, den elektronegativen Zustand des in der alkalischen Flüssigkeit liegenden Eisens bald an einigen Stellen von dessen Oberfläche aufzuheben, bald wiederherzustellen. Salpeter oder schwefelsaures Kali dem alkalischen Wasser statt jener Salze beigemischt, mindern seine elektropositive Beschaffenheit wenig und das Stäbchen bleibt fast blank nach wie vor.

Auch Kupfer, was sich bekanntlich so leicht unter Salzauflösungen oxydirt, wird, wenn man dieselben mit kohlen-säuerlichem Kali versetzt, nur sehr schwach angegriffen. Ein blankes Kupferblech erleidet in einer, mit Potasche versetzten, Kochsalzlösung innerhalb einigen Tagen eine merkwürdige Veränderung; seine Oberfläche verliert nämlich die ihm eigenthümliche rothe Farbe, und wird von einem braunen, dünnen, aber gleichförmigen und glatten Ueberzug von Oxydul bedeckt, d. h. es wird *bronzirt*. Vielleicht dürfte diese Beobachtung Veranlassung geben, ein noch leichteres und dem Mifslingen weniger unterworfenenes Verfahren, kupferne Medaillen und Gefäße zu bronziren, aufzufinden, als das gebräuchliche ist. *)

Bringt man Eisen, in Berührung mit Kupfer, in reines oder salzhaltiges Wasser, dem man ein wenig Ammoniak zugemischt hat, oder auch in die Auflösung des doppeltkohlen-säuren Kalis: so wird letzteres Metall aufgelöst und das Eisen bleibt blank. Hier findet also eine Umkehrung der Contact-Elektricität Statt und das Kupfer bildet den positiven Pol dieser einfachen Kette. Dasselbe geschieht nach *Davy* bei einer *Eisen-Kupfersäule*, welche mit Schwefelwasserstoffgas haltigem Wasser aufgebaut wird, wobei gleichfalls das Eisen — *E* erhält.

In *säuren* Flüssigkeiten wird das Eisen überall auf seiner Oberfläche stark *positiv*. Es zeigt dann eine lebhaftete Verwandtschaft zum Sauerstoff, und zerlegt entweder das Wasser, womit die Säuren ver-

*) *Berzelius* Lehrbuch der Chem. übersetzt von *Palmstüdt*.
B. II. S. 387.

bunden sind, oder diese selbst. Unter *rother rauchender Salpetersäure* bleibt es jedoch *unverändert*, indem es mit derselben *negativ* und so aller Anziehung des Sauerstoffs der Säure verlustig wird.

Fassen wir alle diese Thatsachen zusammen, so sieht man, daß das Eisen bei dem einfachen Oxydationsprocesse in einem Liquidum, er geschehe nun auf Kosten der Luft, des Wassers oder einer Säure, alle dieselben Erscheinungen darbietet, wie dort, wo die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs eines, in dem Liquidum aufgelösten, Metallsalzes, also in Verbindung mit einem Reductionsprocesse, erfolgt. Es zeigen sich hier, wie dort, nach Beschaffenheit der, mit dem Eisen in Berührung kommenden, Flüssigkeit, bald positive und negative Stellen zugleich auf dessen Oberfläche, wo dann bloß jene oxydirt werden, bald wird letztere überall negativ, und das Eisen bleibt völlig unangegriffen, bald überall positiv, wo der Angriff an allen Puncten derselben erfolgt.

Ich kehre jetzt zu unserem eigentlichen Gegenstande, den Metallreductionen zurück.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

B r o m .

*Ueber das Vorkommen des Broms in den Salzsoolen
und Siedemutterlaugen der Saline Werl im Herzog-
thum Westphalen,*

v o m

Ober-Hüttenamts-Auditor *K. Kersten* in Freyberg.

Vor einiger Zeit erhielt ich von meinem Freunde, Herrn Freiherrn *Christoph von Lilien*, mehrere Salinen-Producte von der, dessen Familie gehörenden, Saline *Werl*, im Districte *Arnsberg*, mit dem Wunsche zugeschickt, diese Producte einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Unter diesen Producten befanden sich auch eine Quantität gradirter Soole, Siedemutterlauge und eine Salzmasse, die durch Verdunsten der letzteren erhalten worden war.

Da das von *Balard* im Wasser des mittelländischen Meeres entdeckte Brom bereits von mehreren Chemikern in verschiedenen Salzsoolen und Mutterlaugen Deutschlands aufgefunden worden ist, so veranlasste mich dieses, die erwähnte Soole und Mutterlauge von *Werl* auch auf Brom zu untersuchen, und ich hatte nicht allein das Vergnügen diesen interessanten Körper hierin aufzufinden, sondern wurde auch hierdurch in den Stand gesetzt, mehrere charakteristische Versuche mit demselben anzustellen.

Die Auffindung des Broms geschah nach der Vorschrift von Herrn *Balard* durch nachstehende Versuche.

Eine Quantität concentrirter Mutterlauge, die

eine sehr blafs gelbe Farbe besafs, wurde in einen grossen Glaszylinder gebracht und hierauf ein Strom Chlorgas hindurch geleitet. Sehr bald nahm die Mutterlauge eine tiefere gelbe Farbe an, die nach längerem Durchströmen des Gases immer intensiver wurde. Hierauf brachte ich die Flüssigkeit in eine Glasflasche, die mit einem Glasstöpsel fest verschlossen werden konnte, und übergofs sie mit 8—10 Grm. Schwefeläther, wodurch die Flasche gefüllt wurde. Sodann wurden beide Flüssigkeiten stark durch einander geschüttelt. Nach einer kurzen Ruhe schied sich der Schwefeläther von der Mutterlauge, und hatte eine schöne *hyacinthrothe Farbe* angenommen, wodurch sich schon der Brom-Gehalt dieser Mutterlauge deutlich zu erkennen gab. Die Mutterlauge hatte ihre tiefe gelbe Farbe verloren, die sie nach dem Durchleiten des Chlorgases angenommen hatte, und zeigte nun ein sehr blaßes Gelb — ihre ursprüngliche Farbe. Der *hyacinthrothe Aether* besafs einen sehr starken Geschmack und unangenehmen, dem Chlor sehr ähnlichen Geruch. Er wurde mittelst eines gläsernen Hebers von der Mutterlauge getrennt, und zur Darstellung von Bromkalium in ein Digerirglas gebracht, in welcher chemisch reine Aetzkalklauge enthalten war. Sogleich verschwand nach einigem Schütteln die gelbe Farbe des Aethers, und nach mehrmaligem Zusetzen des letzteren zu der alkalischen Flüssigkeit wurde diese fast vollständig neutralisirt, —

Nach dem Verrauchen dieser Flüssigkeit erhielt ich eine weisse Salzmasse, die in einem Platinatiegel stark erhitzt wurde, wodurch sie in Fluß kam. Beim Aufweichen des geschmolzenen Salzes mit Wasser,

schieden sich braune Flocken einer kohligen Substanz ab, was schon Herr Prof. *Liebig* bei der Bereitung von Bromkalium mittelst einer Lösung von Brom in Weingeist und Aetzkali bemerkt hatte. —

Die filtrirte Flüssigkeit wurde in einen kleinen Glaskolben gebracht und durch Verdunsten concentrirt. Da ich nur eine kleine Menge von Bromkalium erwarten konnte, und doch so große und ausgebildete Krystalle als möglich zu erhalten wünschte, um ihre Form kennen zu lernen, gebrauchte ich die Vorsicht, die sehr heiße Flüssigkeit in dem Kolben zwischen Baumwolle ruhig erkalten zu lassen. Nach einigen Tagen hatten sich am Boden des Kolbens kleine Krystalle angesetzt. Diese schienen zwei verschiedenen Krystallsystemen, nach Herrn *Mohs*, anzugehören, der bei weitem größere Theil dem prismatischen, der kleinere Theil dem tessularischen Systeme.

Da die prismatischen Krystalle, wie die nachstehenden Versuche zeigten, sich als *Bromkalium* oder vielmehr als *hydrobromsaures* Kali zu erkennen geben, so dürfte dieses für die Bemerkung des Herrn Prof. *Liebig* sprechen, nach dem dieses Salz in vierseitigen starkglänzenden Tafeln krystallisirt, indem nach *Ballard* dieser Körper cubische Krystalle bilden soll.

Die prismatischen Krystalle lösten sich ziemlich leicht in kaltem, jedoch leichter in heißem Wasser auf. Sie besaßen einen stechenden unangenehmen Geschmack und schmolzen in einem kleinen Platinslössel, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden. Die wässerige Auflösung derselben bewirkte in einer salpetersauren Silberauflösung einen gelblichen Nieder-

schlag, ähnlich dem, welchen phosphorsaure Salze in diesem Metallsalze hervorbringen. Dieser Niederschlag wurde von Wasser und Salpetersäure nicht aufgenommen, mit Leichtigkeit hingegen von ätzendem Ammoniak. Salpetersaures Quecksilberoxydul wurde weiß präcipitirt. Diese prismatischen Krystalle bestanden demnach aus *hydrobromsauren Kali*; die tessularischen hingegen, welche Hexaëder bildeten, gaben sich als salzsaures Kali zu erkennen.

Um das Brom isolirt darzustellen, schüttelte ich nach *Balard* eine Quantität Bromäther mit Aetzkali-auflösung und verrauchte die Flüssigkeit sodann zur Trockene. Die erhaltene Salzmasse wurde mit Manganhyperoxyd gemengt, in eine kleine Glasretorte gebracht, und mit diluirter Schwefelsäure übergossen. Mit dem Hals der Retorte wurde eine Glasröhre mit Chlorcalcium, und mit dieser eine kleine Vorlage in Verbindung gebracht. Nach dem Erwärmen der Retorte entbanden sich starke *braune Dämpfe* von *Brom*, mit denen ich noch mehrere Versuche anstellte, deren Resultate vollkommen übereinstimmend mit den Angaben der physikalischen Eigenschaften des *Broms* von *Balard* waren.

Die Siedemutterlaugen der *Saline Werl* scheinen sehr reich an Brom zu seyn, das sich wahrscheinlich als hydrobromsaures Salz darin befindet. Auch die concentrirte Soole wurde durch Chlorgas gelb gefärbt, jedoch im geringeren Grade, als die Mutterlauge.

N o t i z e n.

1. Ueber chemische Wirkungen durch mechanische Kräfte.

In den *Ann. de. chim. etc.* T. XXXIII (Dec. 1826) S. 439. findet sich folgende Notiz über eine neue, großes Interesse erregende Arbeit *Becquerel's*, von welcher er in der Sitzung der Pariser Akademie am 17. Dec. 1826 Bericht abstattete. „*Becquerel*“ heisst es hier, „hat angekündigt, dass es ihm gelungen sey lediglich, mittelst physischer Kräfte, neue chemische Verbindungen hervorzubringen, in krystallinischen Formen, die besonderen, den verschiedenen Verbindungen eigenthümlichen Krystallsystemen angehören, und von welchen die meisten die Eigenschaft besitzen, vom Wasser zersetzt zu werden.“ Und *Brande* theilt im *Quat. Journ.* 1827 I. S. 204 eine Erfahrung *Gordon's* mit, der in der Anstalt für tragbares Gas, bei plötzlicher Expansion des zuvor stark comprimierten Oelgases, Zersetzung desselben und Ausscheidung von Kohle bemerkt zu haben glaubt, was bei allmäliger Ausdehnung des Gases nicht Statt finden soll. Zuerst wurde diese Erscheinung beobachtet bei einem grossen Apparate, in welchem die Compression des Gases bis auf 27 Atmosphären gestiegen war, als die Beschädigung eines Ventils Veranlassung gab zu dem plötzlichen Entweichen des Gases, welches mit ungeheurer Heftigkeit hervorströmte. Die metallischen Theile des Ventils hatten sich dabei mit einer feuchten, die der anstossenden Ziegelwand aber, weil sie die Feuchtigkeit eingesaugt, mit einer trockenen, schwarzen

kohligen Masse überzogen. Späterhin wiederholte *Gordon* diese Erscheinung häufig, indem er das Gas aus einer tragbaren Gaslampe plötzlich auf weißes Papier streichen liefs, was sich stets mit der nämlichen Masse überzog. Man überzeugte sich, daß diese nicht etwa aus metallischen, oder anderen fremdartigen Theilen, die vom Apparate losgerissen worden, bestehe; vielmehr fand man bei genauerer Untersuchung, daß sie zu den Verbindungen des Kohlenstoffs mit sehr geringen Mengen von Wasserstoff, gleich dem Theer, Pech und Asphalt, gehöre. Diese Thatsache würde, wenn sie sich bestätigte, ein neues Beispiel von chemischer Wirkung durch mechanische Kräfte darbieten. Zu ermitteln bliebe freilich noch, ob jene kohlige Masse sich nicht schon früher auf den Boden des Apparates abgesetzt hatte, und durch die plötzliche und rasche Bewegung des Gasstromes vielleicht blofs emporgerissen und herausgeworfen worden sey. *Brande* macht aber darauf aufmerksam, daß die bei Condensation des Oelgases erhaltene Flüssigkeit, (Vergl. Jahrb. 1826 II. 340) wenn sie in mit Korkstöpseln verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werde, bei allmäliger, freiwilliger Verdunstung durch diese hindurch, nach Verlauf einiger Zeit eine chemische Veränderung erleide und eine braune, schwere, zähflüssige Substanz, Honig oder Syrup ähnlich, zurücklasse, in manchen Fällen sogar eine beinahe feste Masse. Es sey denkbar, daß diese Veränderung bei der plötzlichen Expansion des Gases auch eben so plötzlich vor sich gehe. Uebrigens sind die Erscheinungen, wo sogenannte mechanische Kräfte chemisch wirksam sich zeigen, doch nicht sogar

selten, wie *Brande* meint, der die von *Perkins*; beobachtete Krystallisation der Essigsäure bei hohen Druckgraden (vergl. oben S. 190. auch Bd. IX. S. 361.) und die Bemerkung von *Brewster*, der das Flüssigbleiben gewisser leicht krystallisabler Salzlösungen, wenn sie in Krystallen eingeschlossen, gleichfalls als eine Wirkung des Druckes betrachtet, (Jahrb. 1826. II. 233. und 235.) als die einzigen bekannten Thatsachen der Art ansieht, die noch dazu zweifelhaft, durch den Widerspruch, welchen sie enthalten. Jedoch abgesehen davon, daß beide sich scheinbar widersprechende Wirkungen des hohen Druckes gar nicht so unvereinbar mit einander seyn dürften, so beruht die Krystallisation der Essigsäure *Perkins* auf Erfahrung; *Brewster's* Annahme aber nur auf eine Hypothese, die Manches gegen sich hat. Parallelsiren wir aber die Wirkungen der Kälte und Wärme mit denen eines erhöhten oder verminderten Druckes: (zu denen allerdings unter gewissen Umständen eben die Erzeugung von Wärme und Kälte gehören) so möchte die Zahl der Beispiele, wo chemische Prozesse von mechanischen Kräften eingeleitet werden, so gar geringe nicht seyn. Ich will nur an den der Kälte und Wärme analogen Einfluß von Druck und Luftverdünnung auf Bildung und Zersetzung der doppelt kohlensauren Salze erinnern. Eine besondere Aufmerksamkeit aber verdient in dieser Beziehung der mögliche Einfluß verschiedener Druckgrade auf die Krystallbildung. Mehrmals wurden in dieser Zeitschrift Salze erwähnt, die nur bei höheren oder niedrigeren Graden der Temperatur sich bilden; (vergl. unter anderen Jahrb. 1826. II. 204. 329. 1827. I. 165.) — es ist kaum daran zu

zweifeln, daß nicht ähnliche Erscheinungen durch verschiedene Druckgrade hervorzubringen sind. Vielleicht sogar läuft *Becquerels* Entdeckung, die, sobald sie öffentlich erscheint, ungesäumt mitgetheilt werden soll, hierauf hinaus. Befremden muß es in der That, daß der Einfluß mechanischer Kräfte auf chemische Prozesse noch so wenig studirt worden, um so mehr da *Berthollet* dieselben eine so große Rolle bei allen chemischen Scheidungen spielen läßt, welche nach ihm bekanntlich nur durch Dazwischenkunft solcher mechanischen (seiner sogenannten *fremden*) erst Kräfte vollständig möglich wird. Bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft muß diese chemische Wirkung mechanischer Kräfte vollends ihr Auffallendes und Unerklärliches verlieren; jede neue Thatsache dieser Art wird nur einen neuen Beweis liefern, zu den vielen, welche wir ohnedies schon besitzen, daß die sogenannten *mechanischen* und (wie man sich wohl nicht ganz passend ausdrückt) *dynamischen* Kräfte keinen entschiedenen Gegensatz bilden, vielmehr in den Erscheinungen, die aus beiden hervorgehen, *eine Kraft* (*δυναμις*) in verschiedenen Richtungen walte, deren Natur durch *Arago's* glänzende Entdeckung, bei Berücksichtigung anderer längst bekannter Thatsachen, angedeutet seyn dürfte.

2. Mikroscope von Diamanten.

Herr *Andrew Pritchard* in London (No. 18. *Picket-Street, Strand*) ist es gelungen aus einem Diamanten vom schönsten Wasser eine sehr dünne doppelt convexe Linse von gleichen Radien und ungefähr $\frac{1}{27}$ Zoll Brennweite zu verfertigen, deren Glanz

und Klarheit groß ist, während der große Oeffnungswinkel, welchen sie verträgt, die Schwäche ihrer sphärischen und chromatischen Aberration beweist. Welche Vortheile solche Linsen als einfache Mikroskope von großer Stärke gewähren, geht aus Folgendem hervor. Aus den Versuchen erhellte nämlich, daß die vergrößernde Kraft eines Diamanten, welcher in Schalen von der nämlichen Gestalt und demselben Radius, wie ein Stück Spiegelglas geschliffen, zu der des letztern sich verhält, wie 8:3. Vergrößert dieses 24 mal, so wird es jene also 64 mal thun; und Schalen, welche Glaslinsen von $\frac{1}{75}$ Z. Brennweite gaben, würden demnach Demant-Linsen von $\frac{1}{200}$ Z. Brennweite liefern. Hr. G. Francis berechnete überdies den Werth der sphärischen Aberration einer planconvexen Demantlinse auf $\approx 0,949$ ihrer Dicke, während er bei einer Glaslinse *caeteris paribus* $\approx 1,166$ ist. Die longitudinale Aberration beträgt weniger als $\frac{1}{8}$ von der des Glases, und die chromatische ist wenig größer, als die eines Tropfen Wassers von demselben Radius, so daß sie, bei dem einfachen Mikroskop kaum merkbar wird, und wir solchergestalt eine Art *natürlicher aplanatischer Linsen*, erhalten von ganz ungemeiner Kraft. Unter allen von Herrn Dr. Goring erfundenen Verbesserungen der Mikroskope ist diese sicher die wichtigste, und eine solche, welche ausgedehnte Entdeckungen auf dem Felde mikroskopischer Untersuchungen verspricht. (*Quarterly Journ.* 1827. I. S. 221.)

Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 4.



Fig. 3.

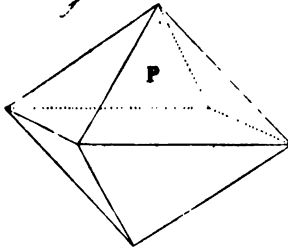


Fig. 5. Fig. 6.

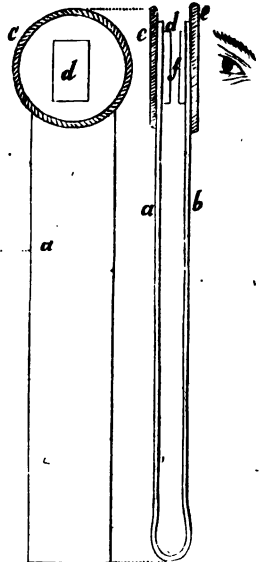
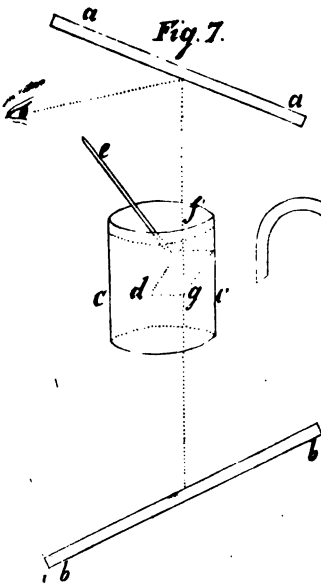


Fig. 7.



geol. von C. Schlegel in Steid.

Fig. 2.

Fig. 2.

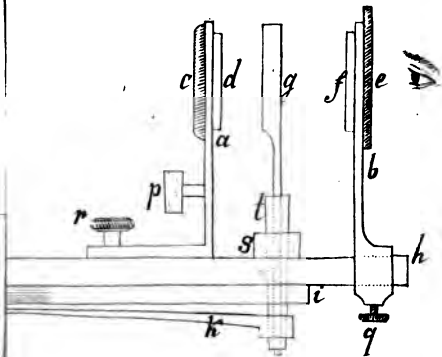
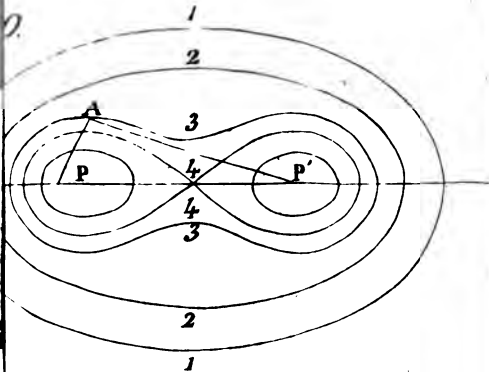
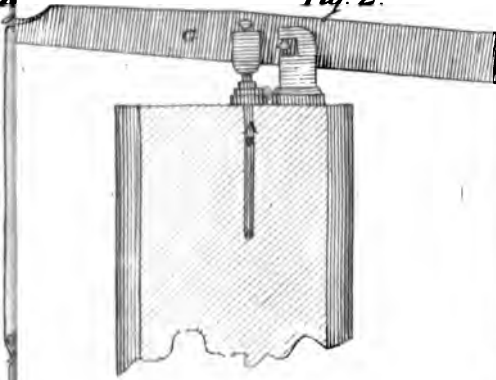


Fig. 4.

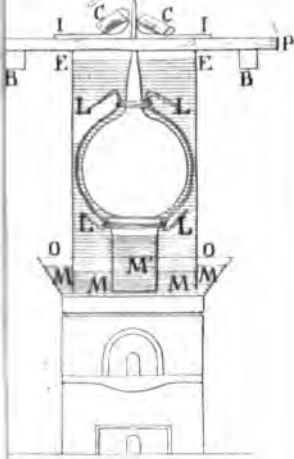


Fig. 5.

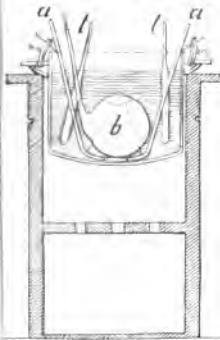
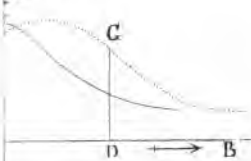


Fig. 6.



GAN



20

DO NOT CIRCULATE