



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

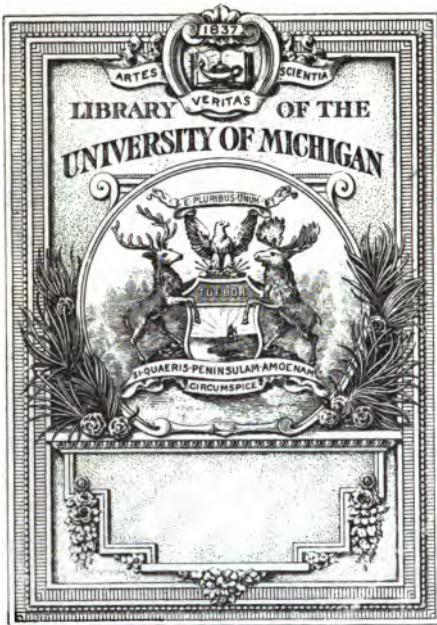
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent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



QD

J862

J o u r n a l
f ü r
C h e m i e u n d P h y s i k
i n V e r b i n d u n g

mit

J. J. Bernhardt, J. Berzelius, G. Bischof, J. W. Döbereiner, J. N. Fuchs, C. J. Th. v. Grotthufs, J. P. Heintich, C. W. F. Kastner, W. A. Lampadius, H. F. Link, J. L. G. Meinecke, H. C. Oerstedt, C. H. Pfaff, R. L. Ruhland, T. J. Seebeck, H. Steffens, F. Stromeyer, A. Vogel.

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger.

XXIII. Band.

Mit 5 Kupfertafeln.

N ü r n b e r g,
in der Schrag'schen Buchhandlung,

1 8 1 8.

Seinem Freunde

dem Herrn

Dr. C. G. Nees v. Esenbeck,

Präsident der Leopoldinisch-
Carolinischen Akademie der
Naturforscher

geweiht

vom Herausgeber:

Seinem Freunde

dem Herrn

Dr. G. Nees v. Esenbeck,

Präsidenten der Leopoldinischen

Carolinischen Akademie der

Naturforscher

gewidmet

vom Herausgeber

Inhaltsanzeige

des drei und zwanzigsten Bandes.

Stoll & Co. W. N.

Erstes Heft.

Kurzer Bericht über <i>Warners</i> Leben;	Seite 1
Versuche über die Schwefelblausäure mit Beziehung auf die Mekonsäure und Morphinum von A. <i>Vogel</i> und W. <i>Saunders</i> ;	15
Analyse eines fossilen Salzes, aus der sogenannten Insel-Sankting in der Neptungrube von <i>Schulz</i> von H. <i>Schulz</i> ;	46
Analyse des Pyrosmalith aus Nordmarks Eisengruben von W. <i>Hisinger</i> .	56
Analyse des Stilpits aus Bödefjordshamm auf Island von ebend.	65
Vermischte chemische Bemerkungen vom Bergrathe <i>Dibben</i> v. <i>reiner</i> . (Aus einem Briefe an den Herausgeber.)	
1) Ueber die Zusammensetzung der Oxalsäure.	66
2) Ueber die Bestandtheile der Mineralwasser..	80
3) Ueber die Benutzung der aus gährenden Flüssigkeiten sich entwickelnden Kohlensäure.	95
Versuche die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper näher zu bestimmen, ausgeführt von	

	Seite
wicklung der Lehre von den chemischen Proportionen von I. <i>Berzelius</i> . Aus dem 4ten Th. der Abhandl. i Phys. Chem. och Mineral. übersetzt von Carl <i>Palmstätt</i> . . .	98
An die Leser dieses Journals vom Prof. <i>Döbereiner</i> . . .	125
Anszug des meteorologischen Tagebuches vom Professor <i>Heinrich</i> in Regensburg, May 1818. . .	123

Zweites Heft.

Versuche die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper näher zu bestimmen, u. s. w. von I. <i>Berzelius</i> . (Fortsetzung.) . . .	129
Papin's Digestor mit neuen Verbesserungen vom Professor <i>Muncke</i> . . .	203
Nachtrag zu den vermischten chemischen Bemerkungen (B. XXIII. Ht 1. S. 66.) vom Bergrathe <i>Döbereiner</i> . . .	219
Versuche über die Wirkung der Vegetation auf die Atmosphäre von I. <i>Tasson</i> . Frei übersetzt aus dem Englischen mit Anmerkungen vom Dr. <i>Bischof</i> . . .	254
Nachschrift des Uebersetzers. . .	247
Anszug des meteorologischen Tagebuches vom Professor <i>Heinrich</i> in Regensburg, Juni 1818. . .	255

Drittes Heft.

Analyse des Grammatit aus Fahlun von W. <i>Hisinger</i> . . .	257
Beschreibung eines thermometrischen Barometers zum Hö-	

	Seite
heilmitteln, von Fr. J. H. <i>Wollaston</i> . Aus dem Englischen überetzt vom Professor <i>Meisner</i> .	261
Versuche die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper näher zu bestimmen, u. s. w. von <i>I. Berzelius</i> . (Beschluß.)	277
A. F. <i>Moray</i> , Esq. über die Entdeckung einer Giediegen-eisenmasse in Brasilien, nebst Versuchen und Bemerkungen von W. H. <i>Wollaston</i> . Aus dem Englischen vom Prof. <i>Meisner</i> .	500
Untersuchung eines neuen, in den unreinen Arten des zu Fahlun bereiteten Schwefels gefundenen Mineral-Körpers von <i>Jac. Berzelius</i> . Aus dem Schwedischen überetzt von <i>G. Palmstedt</i> .	569
Neueste Verhandlungen der Leopoldinisch - Carolinischen Akademie der Naturforscher.	345
Auszug des meteorologischen Tagebuches vom Professor <i>Heinrich</i> in Regensburg. Juli 1818.	585

Viertes Heft.

Chemische Untersuchung des Egerans von Stanis. Grafen <i>Dunst Berkowski</i> .	587
<i>John Bostock</i> 's Untersuchung thierischer Flüssigkeiten. Aus den Medico - surgical Transactions IV. 53. vom Prof. <i>Meisner</i> .	396
Ueber die Dichtigkeiten der Auflösungen bei ihrem verschiedenen Gehalte, vom Prof. <i>Meisner</i> . Nebst einer graphischen Darstellung.	420
Untersuchung eines neuen, in den unreinen Arten des zu	

	Seite
Fahlan. bereiteten Schwafels gefundenen Mineral-Körper; von <i>Iac. Berzelius</i> Aus dem Schwedischen übersetzt von <i>Carl Palmstätt.</i> (Beschluss.)	439
Ueber einige, an dem <i>Woulff'schen</i> Apparat angebrachte Verbesserungen, vom Ritter <i>Marsiglio Lardiani.</i> Aus dem Italienischen vom Prof. <i>Meincke.</i>	485
Ueber ein meteorologisches Phänomen, hinsichtlich der Richtung, in welcher sich zuweilen die Orkane fortpflanzen. (Aus den <i>Annales de Chimie et de Physique</i> T. IX. Sept. 1813. S. 66. übers. von <i>I. A. Wagner,</i> (Mitglieder der physikalischen Gesellschaft von Studierenden in Erlangen.)	489
Auszug des meteorologischen Tagebuches vom Professor <i>Heinrich</i> in Regensburg. August. 1818.	495

Kurzer Bericht

über

Werners Leben *).

Abraham Gottlob Werner wurde geboren am 25. September 1750 zu Wehrau am Queifs in der Oberlausiz. Die Natur hatte ihn ausgerüstet mit nicht gewohnter Schärfe sinnlichen Anschauens und innerer Wahrnehmung; dabei war sein Fassungsvermögen höchst glücklich, seine Einbildungskraft ungemein lebendig, sein Gedächtniß überaus getreu. Nach dem Wunsche seines Vaters, der Oberaufseher eines Graf Sölmischen Eisenhammers gewesen, widmete sich

*) Im Anzuge aus der Schrift: Zu Werners Andenken von Karl Caesar Ritter von Lebnhard (gelesen in der königl. Akad. der Wiss. zu München den 25. Oct. 1817). Es ist die Absicht künftighin jeden Band dieser Zeitschrift mit der Lebensbeschreibung eines berühmten Naturforschers zu eröffnen.

Werner, schon von zarter Jugend an demselben Berufe, den bergmännischen Wissenschaften. Er erhielt seinen ersten Unterricht auf der Waisenhaus-Schule zu Bunzlau in Schlesien; dann bezog er die Freiburger Akademie; später ging er, um zu studieren, nach Leipzig. Hier, und in seinem ganzen Folgeleben, rang *Werner* nach umfassendem Wissen. Er erwarb sich eine schöne und seltene litterarische Bildung und die mannichfaltigsten Sprachkenntnisse; dabei war er höchst bescheiden, streng gegen sich selbst, duldend, zart schonend gegen Andere, mild, wohlwollend und mittheilend, treuer Vaterlandsfreund und zugleich Weltbürger im achtbarsten Sinne des Wortes.

Schon in Leipzig war es, wo *Werner*, mehr ergeben dem Naturstudium als dem Erlernen der Rechtskenntnisse, durch Abfassung seiner äussern Kennzeichenlehre + 1774 — den sichern Grundstein legte, zu der von ihm geschaffenen oryktognostischen Doktrin. Wohlgeordnete, fassliche Beschreibungen, ausgedrückt in einer glücklich gewählten und verständigen Kunstsprache, ersetzten die wirren Bilder, welche man bis dahin gekannt, und die unmöglich dienen konnten, zu klarer Versinnlichung der geschilderten Gegenstände. Auch fand diese neue Weise, durch ihre nicht zu verkennende Musterhaftigkeit, gar bald allgemeinen Eingang und die gewünschte Nachahmung. Die ersten Beschreibungen, von *Werner's* selbst entworfen, erhielten wir — 1780 — in seiner Uebersetzung der *Chronstedt'schen* Schrift. Hier war es, wo er zugleich am frühesten die Grundgesetze der von ihm ersonnenen Klassifikations-Art öffentlich darlegte, die sodann, berichtet durch manche Aenderungen und vermehrt mit bedeutenden Zusätzen, bei

Gelegenheit des von *Werner's* verfaßten Verzeichnisses der *Pabst* von *Ohain's*chen Sammlung — 1791 — von neuem erschien.

Nicht lange nach dem Eröffnen seiner schriftstellerischen Laufbahn — 1775 — erhielt der Verewigte eine Anstellung an Freibergs hoher Schule, dieser frühesten Wiege der wissenschaftlichen Mineralogie im ganzen deutschen Lande, wo aber erst durch *Werners* Wirken neues Leben erblühte. Man übertrug ihm, in Verbindung mit dem Lehramte, die Aufsicht über die dortigen Sammlungen. So gewannen sein rastloser Forschungseifer, seine umfassende Beobachtungsgabe ein weites Feld, und durch lichtvolle Klarheit, durch das vollkommen Freie eines begeisterten Vortrages wußte er, selbst im Kampfe mit manchen Hindernissen und vorgefaßten Meinungen, lebendige Theilnahme und allgemeine Bewunderung zu erregen. Denn die Schwierigkeiten, welche man der neuen Lehre entgegenzustellen bemüht war, die Proscriptionen, die man sich erlaubte, die Bündnisse, zu *Werners* Verfolgung eingegangen; Alles wirkte dahin, den glänzenden Erfolg zu beschleunigen *). Bald sahen sich

*) Man denke hiebei an die Bemühungen *Volzheim's*, *Heintzens* und Anderer. — Indessen ist *Volzheim's* Schrift: über *Werners* und *Karstens* Reformen in der Mineralogie, nebst Anmerkungen über die ältere und neuere Benennung einiger Steinarten. Halmstädt; 1793 — weit reicher an unwürdiger spottender Laune, als an gründlichen Einreden. Dahin gehört auch der ehrslose Angriff, den *Cheneviz* gegen *Werner* seinen Lehrer gewagt, *Annales de Chimie*. 1808. T. LXV. pag. 1 ff. 113 ff. et 225 ff. Sehr lesenswerth sind die Gegenreden in *Annales de Chimie* 1809. T. LXIX. pag.

die Grenzen der Wissenschaft mächtig erweitert durch ihres Lieblings rastloses glückliches Streben; schon umschlossen sie, im innigen Verbande, die Geognosie, eine Schöpfung; welche *Wernern* durchaus eigenthümlich. Seine Entwickelung der Perioden in der Gebirgsbildung; seine Untersuchungen der Felsarten und

155 ff. et 228 ff., geführt von *J. Adulstion* in einem Briefe an *Bérthollet*. Ferner *Thomson's observations in answer to Mr. Chenevix's attack upon Werners mineralogical method in Annals of philosophy*. Vol. I, pag. 245. Weniger bedeutend sind die Einwendungen, welche der verstorbene *Estner* gemacht (Freimüthige Gedanken über *Werners* Verbesserungen in der Mineralogie. Wien, 1790). Vergleiche was von *Karsten* dagegen gesagt worden (Ueber *Werners* Verbesserungen in der Mineralogie auf Veranlassung der freimüthigen Gedanken des Abbé *Estner*. Berlin, 1793). Bei dieser Gelegenheit müssen wir eines Vorwurfes gedenken, den man *Wernern* in neuerer Zeit gemacht, indem man den Satz aufstellte, sein System sey mehr individuelle Ansicht eines Mannes, als eigentliche Anordnung nach einem unwandelbaren Grundgesetze, dem gemäs jeder ein vorkommendes Mineral in das ihm zugehörnde Fach einzureihen im Stande sey. Allein *Werner* suchte, nach eigener Aeusserung, nicht blos gerade Linien, „repositorienartig“, für die Mineralien zu ziehen, da die Natur selbst die Uebergänge, die gebogenen Linien in ihrem Ordnen zu lieben scheine. Er scheute nicht das offene Bekenntniß, daß manche seiner Anordnungen mehr dem Princip einer gebogenen, an obere oder untere Fächer sich ausschließenden Linie (den Uebergängen) folgten, als einer geraden von schneidender Schärfe. Darum waren ihm, den isolirte Ausnahmen nicht irre leiten konnten, der stets dem großen Ganzen nachstrebte, nicht *einzelne* Mineralien, sondern *ganze Reihen* zum Einordnen nothwendig.

ihrer Verbindungsweise zu grössern Massen; aus denen die feste Erdrinde zusammengesetzt ist; seine Betrachtung der Structur-Verhältnisse der Gebirge; seine Theorie der Gänge; seine Lehre der Formationen; seine Ansichten über Entstehung der jüngern Trappgesteine, wie über den Ursprung der Feuerberge, werden des Meisters Namen auf die späteste Enkelwelt übertragen. Denn die Geognosie, so wie sie durch *Werner* umschaffen worden, kann mit Recht als mineralogische Physik gelten. Sie ist ohne Widerrede die schönste, die anziehendste Hälfte der unorganischen Naturkunde. Jede Frage, die sie aufstellt; alle Gegenstände, welche Bezug haben auf die Bauart der Erdfeste und auf die Massen, aus denen sie gebildet erscheint, sind von eigenthümlichem Reize für den menschlichen Geist. *Leibniz, Descartes, Bacon, Burnet, Laplace*, und alle großen Männer alter und neuer Zeit haben diesem anziehenden Forschen gehuldigt.

Werner wirkte mehr durch das Lebendige des Wortes, als durch den todten Buchstaben; denn abgerechnet die im Verfolg aufgezählten Schriften, hat die mineralogische Literatur nur Weniges von seiner Hand vorzuweisen; als ob, durch ängstliche Gewissenhaftigkeit, das Gefundene ihm nie vollkommene Genüge geleistet. Um so erfreulicher ist daher die Kunde, daß unter des Vollendeten Papiere sich wohlgeordnete Handschriften finden, von *Wernern* der Akademie zu Freiberg vermacht. Höchst wünschenswerth bleibt der baldige Druck dieses schönen Erbtheils.

Indessen war das Schweigen, welches *Werner*, der selbst jeder brieflichen Unterhaltung sich zu entziehen gewußt, seit langen Jahren gleich einem Ge-

setze beobachtet, kein Hinderniß, daß man seiner Methode und ihrer, aus allmählichen Aenderungen erwachsenden, höheren Reife und Vollkommenheit, entfremdet worden. Denn von frühern Jahren bis zur neuesten Zeit, sahen wir uns mehr und mehr beschenkt durch Werke über *Werners* Lehre, deren Verfasser jedoch häufig dem Ideengange des Meisters nicht folgten, sondern Willkürlichkeiten sich erlaubten, so daß man, mit dem *Wernerschen* Gut, mancherlei Fremdes erhielt, mitunter von sehr beziehlichem Werthe; denn nicht Eine dieser Arbeiten giebt *Werners* System in seiner ganzen Reinheit; keine trägt *Werners* Siegel; gegen viele hat er selbst lebhaftes Einreden für nöthig erachtet.

In England und Italien, wo bis zu jener Zeit, da *Werner* seine Umbildung begonnen, das mineralogische Forschen weniger eifrig betrieben worden, als in Deutschland, fanden sich gar bald Verkündiger der neuen Lehre. Schon *Kirwan* folgte, wiewohl mit manchen Abweichungen, der beschreibenden Methode. *Hawkins*, *Mittchel* und *Weawer* gehörten zu den selbenvollsten Schülern *Werners*, und der zuletzt Genannte machte sich verdient durch eine Uebersetzung der äusseren Kennzeichenlehre. Endlich *Jameson*, der treffliche Schotte, hatte seine Ausbildung in Freiberg erworben.

Auf Italischem Boden verbreitete *Napione*, aus derselben Schule hervorgegangen, des Meisters Doktrin.

In Dänemark fanden durch die Bemühungen *Wad's* und *Esmark's*, die Grundsätze *Werners* Billigung und Anhänger.

Aus Frankreich begab sich *Brochant* nach Frei-

berg, um *Werners* Schüler zu werden. Er kehrte, wohlausgerüstet mit Kenntnissen, nach seinem Vaterlande zurück, und ihm gebührt das Lob, mit Unbefangtheit, treu und wahr, der Verkündiger einer Lehre geworden zu seyn, die man bis dahin beinahe abgewiesen hatte. Nach *Brochant* traten noch andere Verfechter der *Werner'schen* Meinung in Frankreich auf, bei deren Verdiensten wir jedoch hier nicht verweilen können. Der einzige *d'Aubuisson* hat auf eine Ausnahme die gerechtesten Ansprüche, indem er es war, der zuerst richtige Ansichten über einzelne Abschnitte der Geognosie *Werners* mittheilte.

Was das übrige Ausland angeht, so beschränke ich mich, um die Grenzen nicht zu überschreiten, auf die Bemerkung, daß *Werners* Lehre durch *Herrgen's* und *Del Rio's* Bemühungen auch nach Spanien und ins nördliche Amerika verpflanzt, und daß in Portugal die Wissenschaft verkündigt wurde von Forschern, die aus der Freiburger Schule hervorgegangen, und unter denen wir nur *d'Andrada* zu nennen für nöthig erachten.

Indem bis jetzt vorzüglich die Rede gewesen von *Werners* Verdiensten um Oryktognosie und Geognosie, könnte es den Schein gewinnen, als sey ihm das Angewandete seiner Wissenschaft mehr fremd geblieben; allein auch hier wußte er sich unvergeßlich zu machen durch Wort und That, durch Vorträge über Bergbau und Hüttenkunde; durch vielseitiges heilsames Wirken, durch lebhaften Antheil an Leitung der verschiedenen Zweige des Verwaltungs-Geschäftes.

Was aus *Werners* späterem Leben besonders beachtet zu werden verdient, ist die Reise nach Paris, im Jahre 1802, zu der ihn wissenschaftlicher Eifer

und der Wunsch veranlaßten, vertraut zu werden mit den verdienstvollen Naturforschern der Hauptstadt Frankreichs. Der bescheidene, zartfühlende Gelehrte, obwohl nicht unempfänglich für äussere Ehre, sah sich überrascht durch vielfache Beweise schmeichelhaftester Auszeichnung, durch unzweideutige Anerkennung seines Werthes *).

Die Sammlung, welche *Werner* hinterläßt **),

*) Jener Aufenthalt in Paris bot *Wernern* nicht selten Anlaß, überraschende Beweise darzulegen, von seiner besonderen Gabe, die Mineralien beim ersten Anblick mit grosser Genauigkeit zu erkennen. Ja man erzählt, daß er im Laboratorium der Bergwerksschule, wo *Desassis* gerade beschäftigt gewesen mit oekonomischen Versuchen verschiedener Eisenerze, blos nach äusserlichem Ansehen, Vorherbestimmungen sich erlaubte über den Gehalt, deren Einklang mit dem Ergebnis der spätern Analyse den Scheidekünstler mit Bewunderung erfüllten. Und diese Gabe des schnellen und richtigen Erkennens, ein unbestrittener Vorzug der Freiburger Schule, ist, als ein glückliches Erbtheil, auf viele Lehrlinge des Meisters übergegangen.

**) Sie zerfällt in sechs Abtheilungen, nämlich in eine Edelstein-Sammlung, eine oryktognostische Sammlung, eine Sammlung von Schau- und Prachtstücken, eine Petrefakten-Sammlung, eine geognostische und eine Kennzeichen-Sammlung. Die Edelstein-Reihenfolge zumaß *Werners* Bewunderung, durch ihren hohen Werth und die seltenen hier bewahrten Schätze. — Bis jetzt besitzen wir von dieser einzigen Sammlung nur einen sehr flüchtigen Abriss (Taschenb. f. d. gesammte Mineralogie; IX Jahrg. S. 363 ff.); aber sehr zu wünschen ist, daß wir recht bald, durch bewährte Hand, eine ausführliche Darstellung erhalten mögen.

das rühmliche Werk seines ganzen Lebensfleißes, der Gegenstand mannichfacher und bedeutender Aufopferungen, hat einen zweifach großen Werth, begründet auf die Hochverdienste des seltenen Mannes, der sie geschaffen, und auf das Vollständige und die Wissenschaftlichkeit in Anordnung des herrlichen Ganzen. Diese Sammlung, die erste ihrer Zeit, ist nun Besizthum der Freiburger Akademie, der sie von *Werneri* mit großer Uneigennützigkeit überlassen worden *).

Werner gehörte den meisten Gelehrten Vereinen des Inlandes, wie der fernen Aussenwelt an. Unsere Königliche Akademie der Wissenschaften zählte ihn seit dem Jahre 1808 zu den Ihren. Die zu Edinburgh gestiftete Societät ehrte *Wernern*, indem sie nach ihm sich genannt **). Und nicht lange vor seinem Tode wurde er Vermittler bei Begründung einer vaterländischen Verbindung für die Wissenschaft, die ihm so Vieles schuldet ***).

*) Man hatte *Wernern* aus England 30,000 Thaler für die; über 100,000 Stücke zählende, Sammlung geboten, aber der warme Vaterlandsfreund überließ sie um 40,000 Thaler der hohen Schule Freibergs. Von jener Summe erhielt er 33,000 Thaler als Leibrente verzinst, welches Einkommen, nach seinem und seiner einzigen kinderlosen Schwester Tode, der Bergakademie zufällt. (Beilage zur allgemeinen Zeitung 1817. No. 92.) — Auch seine auserlesene Sammlung von Büchern und Münzen; — letztere hat mehr als 6,000 Römische und Griechische Münzen aufzuweisen, — legirte er für 5,000 Thaler an seinem Sterbetage der Bergakademie.

**) *Wernerian natural history society*. — Zu ihrem Siegel hat sie *Werners* Brustbild gewählt.

***) Die zu Dresden im Laufe des Winters 1816/17 gebildete

So lebte, so wirkte *Werner*. Hingebung für die Wissenschaft liefs ihn selbst den Freuden des Gatten und des Vaters entsagen; obwohl durch Kindlichkeit des Sinnes und Zartheit des Herzens, durch Harmlosigkeit und heitere Gemüthstimmung, er sehr empfänglich gewesen wäre für den reinen Genuss des Familienlebens. Freundes Umgang, der große Schülerkreis, im Glauben und Geiste um ihn versammelt, boten seiner Liebe fortwährende Nahrung. Hier theilte er sich mit, innig und vertrauend, und schlofs die ganze Tiefe seines Herzens und seines Wissens auf. Stets getreu der Erfüllung seiner Pflichten, „sah man den Mann, an der Schwelle des Greisenalters, mit ersparter Jugendkraft, voll heiterer Ansichten und schöner Entwürfe. Sachsens erhabener Monarch, der Beschützer alles Grofsen und Schönen, wufste in ihm das seltene Verdienst zu ehren *). Die Mitwelt wird,

mineralogische Societät, bei welcher der Vollendete selbst den Vorsitz führte. Wie uns neuere Nachrichten belehren, hat der König von Sachsen diesen Verein bestätigt und ihn zugleich ermächtigt, ein eigenes Gesellschaftsiegel zur Bekräftigung der Diplome zu führen,

*) Einen ausgezeichneten Beweis dieser Achtung erhielt *Werner* dadurch, dafs er mit dem Kreuze des Sächsischen Verdienst-Ordens geschmückt worden. Und wie ehrenvoll *Werners* Leichenfeier gewesen, davon haben öffentliche Blätter Kenntnifs gegeben (S. u. a. Beilage zur allgemeinen Zeitung 1817. No. 90.). — — Unerwähnt dürfen wir nicht lassen, dafs wir, durch die Bemühung des Preussischen Oberberghauptmanns Ritter *Gerhard*, hoffen dürfen, nach der wohlgetroffenen Büste *Werners* von *Pesch* in Berlin gefertigt, in einem Eisenabguss ein bleibendes Denkmal zu

gerecht und wahr, seinen hohen Werth erkennen, seinen Verlust tief empfinden; denn *Werner* gehörte nicht Sachsen allein, er war Gemeingut der ganzen gebildeten Welt.

Werner's Schriften.

Von den äusserlichen Kennzeichen der Fossilien. Von A. G. *Werner*. Leipzig; 1774. — Eine französische Uebersetzung erschien erst 1790 zu Paris unter dem Titel: *Traité des caractères extérieurs des fossiles. Traduit de l'Allemand de A. G. Werner par le Traducteur des mémoires de Chimie de Scheele (par Hille Picardot).*

A. F. *Cronstedt's* Versuch einer Mineralogie. Auf's Neue aus dem Schwedischen übersetzt, und nächst verschiedenen Anmerkungen vorzüglich mit äufsern Beschreibungen der Fossilien vermehrt, von A. G. *Werner* — Leipzig, 1780.

Ausführliches und systematisches Verzeichniß des Mineralien-Kabinetts des weiland K. Sächsischen Berghauptmannes K. E. *Pabst* von *Obain*. Herausgegeben von A. G. *Werner*, Zwei Bände. Freiberg und Annaberg, 1791 und 1792. — scheint zwar nichts weiter anzukündigen, als die Beschreibung der Mineralien-Sammlung eines Privatmannes; aber der Inhalt

erhalten. Die Arbeit wird auf der Eisengießerei zu *Gleiwitz* in Schlesien vollführt, und um einen ungefähren Ueberschlag des Preises der Büste, die für die Selbstkosten verkauft werden soll, machen zu können, verbitte man die Zahl der Abnehmer im Voraus zu wissen; eine Aufforderung, die gewifs jedem Verehrer *Werners* sehr willkommen seyn muß.

beweist, daß *Werner* diese Gelegenheit ergriffen, um ein Vorbild zu geben, wie eine Sammlung müsse geordnet und beschrieben werden. *Petit* von *Obeln*, ein wohlunterrichteter Naturforscher, hatte, durch amtliche Verhältnisse, alle Mittel in Händen, um die ausgewähltesten und seltensten Mineral-Erzeugnisse sich zu verschaffen. Nach seinem Tode, 1786, wünschten die Erben, daß das Gesammelte einen bleibenden Werth gewinnen möge. Dies veranlaßte den Antrag, daß *Werner* sich dem Ordnen und Beschreiben unterziehen möge. *Werner* führte nun eine bereits früher gefasste Ansicht aus. (S. seine Abhandlung über die verschiedenen Sammlungen, aus denen ein vollständiges Mineralien-Kabinet bestehen soll; — Sammlungen zur Physik und Naturgeschichte. I Band. S. 387 ff.) Er vertheilte die Sammlung, in so weit das vorhandene Material es zuließ, nach den bekannten fünf Doktrinen; er entwarf eine ausführliche Schilderung aller Gegenstände, und so entstand ein Werk, das der Wissenschaft den größten Nutzen gebracht. — Eine ausführliche Anzeige dieser gehaltreichen Schrift lieferte das *Journal des Mines* Vol. II, cah. 91, pag. 73 ff.

Kurze Classification und Beschreibung der verschiedenen Gebirgsarten. Von A. G. *Werner*. Dresden, 1787.

Neue Theorie von der Entstehung der Gänge mit Anwendung auf den Bergbau, besonders den Freibergischen. Von A. G. *Werner*. — Freiberg, 1791. In's Französische übersetzt und mit, zum Theil von *Werner* selbst herrührenden, Anmerkungen begleitet, durch *A. Dubuysson*: nouvelle théorie de la formation des filons. Paris 1802. (die zweite Auflage).

Einzelne Aufsätze in periodischen Schriften:

Im Bergmännischen Journal:

Bekanntmachung einer, am Scheibenberg Hülgel über die Entstehung des Basalts gemachten Entdeckung, nebst zwei mit Hrn. *Voigt* über jenen Gegenstand gewechselten Streit-

schriften I Jahrg. S. 845 ff. Geschichte, Charakteristik und chemische Untersuchung des Apatit I Jahrg. S. 76 ff. Vorkommen des Basaltes auf Kuppen vorzüglich hoher Berge II Jahrg. S. 253. Vorbemerkung zu *Evermann's* Schreiben über eine am Basaltberge König Arthurs Sitz bei Edinburgh gemachte ganz conforme Beobachtung mit der am Scheibenberger Hügel daselbst S. 485 ff. Anmerkungen zu einem Briefe *Widenmann's* über einige Ungarische Fossilien daselbst. S. 596. Anmerkungen zu einem Briefe des Ritter *Napione* Nachrichten über den Taberger Eisenberg betreffend daselbst S. 1096. Aeußere Beschreibung des Prehnit, nebst einigen Bemerkungen über die ihm beigelegte Benennung, so wie auch überhaupt über die Bildung einiger Benennungen natürlicher Körper von Personen - Namen III Jahrg. S. 99 ff. Aeußere Beschreibung des Kyanit daselbst S. 164. Aeußere Beschreibung des Olivin, Chrysolith, Beryll und Chrysoberyll, nebst noch einigen, über diese Steine, besonders den erstern, hinzugefügten Bemerkungen daselbst 7. St. S. 54 ff. Ueber den Trapp der Schweden; hiebei von dem Ursprunge und erstem Gebrauche dieser Benennung und dem künftigen schicklichen Gebrauche derselben; so wie auch eine kurze Bestimmung derjenigen Gebirgsformationen, welche künftig mit der Benennung Trappgebirge zu bezeichnen seyn dürften VI Jahrg. 7. St. S. 46 ff.

*Im Magazin für die Naturkunde Helvetiens von
Hoepfner :*

Versuch einer Erklärung der Entstehung der Vulkane durch die Entzündung mächtiger Steinkohlenschichten, als Beitrag zur Naturgeschichte des Basalts.

In von Crell's chemischen Annalen:

Von den Basenwacken zu Joachimsthal Jahrg. 1789. Bd. 1.
S. 151 ff.

In den Sammlungen zur Physik und Naturgeschichte.

Beschreibung einer neuen Gattung Silbererz (Silber-Arsenik), B. I. S. 454 ff. Sendschreiben an Leske, über eine besondere Erzeugung von Gyps-Krystallen in einer alten Halde B. II. S. 259 ff.

V e r s u c h e
über die
S c h w e f e l b l a u s ä u r e
mit Beziehung auf die
M e k o n f ä u r e u n d M o r p h i u m.

(Vorgelesen in der physik. math. Klasse der K. Akad. d.
Wiss. in München den 14. März 1818.)

V o n

A. Vogel und W. Soemmerring, M. D.

E i n l e i t u n g.

Als sich *Porrett* am Ende des Jahres 1808 mit der Beobachtung der gegenseitigen Wirkung des Berlinerblau's und des Schwefelkali's beschäftigte, entdeckte er die Schwefelblausäure, wovon in den *Philosoph. Transactions* 1814 die erste Nachricht gegeben wurde *).

Vor einigen Monaten erschien eine zweite Ab-

*) Von *Porrett's* Abhandlung findet sich eine Uebersetzung in dieser Zeitschrift Band 17. S. 274.

handlung über den nämlichen Gegenstand von H. v. Grotthufs *).

Der letztgenannte Chemiker unternahm mit der eben erwähnten Säure, und vorzüglich mit ihren Salzen, eine große Anzahl sinnreicher Versuche, welche ihn zu dem Schluß führten: daß die Säure nicht, wie Porrett behauptet hatte, aus Schwefel und Blausäure bestünde, sondern daß sie zwar die Elemente der Blausäure, aber in einem andern Verhältniß, folglich weder *Blausäure* noch *Blaustoff* als solche in sich schliesse. Aus diesen Gründen schlug er vor, sie mit dem Namen *Anthrazothionsäure* (*Kohlenstickstoffschwefel*) zu bezeichnen. Diese Benennung hat nun die Unbequemlichkeit, daß sie unsere Muttersprache mit Worten bereichern würde, deren manche aus mehr als ein Paar dutzend Buchstaben zusammengesetzt wären, wie z. B. *Quecksilberanthrazothionhydrat* etc. **).

Ferner hat der gelehrte Gilbert in Leipzig, einige Bemerkungen und Berechnungen zu der Porrettischen Säure geliefert, aus welchen die Vermuthung hervorgeht, daß die neue Säure eine Vereinigung von *Schwefel-Wasserstoffsäure* mit *Blaustoff-Wasserstoffsäure*, folglich eine *Wasserstoffsäure* mit zwey Radikalen oder vielmehr mit zwey acidificirenden Principien sey ***).

*) S. diess Journal B. 20. S. 225;

***) Aus den nämlichen Gründen, welche Prof. *Mainaki* im 17ten Bande dieses Journals S. 502 angegeben hat, möchte ich den Namen *Schwefelblausäure* beibehalten.

**) S. Gilberts Annalen B. 53, S. 207.

Erzeugung der Schwefelblausäure.

Da die von *Porrett* befolgte Methode, die Schwefelblausäure aus dem schwefelblausaurem Kupferoxydul abzuscheiden, sehr weitläufig ist *), wie Hr. von *Grotthufs* mit Recht bemerkt, so wiederholte ich den vom letztgenannten Chemiker gemachten Versuch, ein Gemeng aus 2 Theilen eisenblausauren Kali's und 1 Theil Schwefels in einem verschlossenen Tiegel zu glühen.

Die schwarze, im Tiegel gebliebene Masse feingerieben, und mit Alkohol von 81 Procent gekocht, gab beim Filtriren eine farblose Flüssigkeit, welche freilich mit den Eisensalzen kein Berlinerblau mehr bildete, sondern ihnen eine rothe Farbe mittheilte.

Die Auflösung im Alkohol war aber sehr alkalisch, liefs durch Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickeln, und gab mit dem essigsauren Blei einen schwarzen Niederschlag. Die Weingeist-Lösung enthielt demnach aufer dem freien Kali, eine beträchtliche Menge von hydrothionsaurem Kali.

Bedient man sich statt des Alkohols des kochenden Wassers, um die im Tiegel zurückgebliebene

*) Ich versetzte auch eine Auflösung von blausaurem Quecksilber durch hydrothionsaures Kali, bei welcher Gelegenheit sich aber nur eine sehr geringe Menge von schwefelblausaurem Kali bildete. Eine ähnliche Bewandtafs hatte es mit hydrothionsaurem Kali, in welchem ich Blausäure, durch Salzsäure aus blausaurem Quecksilber entwickelt, streicken liefs; es war Schwefelblausäure aber nur in geringer Menge gebildet worden.

18 Vogel und Soemmerring über die

Masse aufzulösen, so erhält man eine gelbgrüne sehr alkalische Flüssigkeit, welche einer frisch bereiteten Auflösung von Schwefel - Kali sehr ähnlich ist. Hier wird durch die Salzsäure nicht allein Schwefelwasserstoffgas entwickelt, sondern zugleich Schwefel in grosser Menge niedergeschlagen.

Das eben Gesagte wird hinreichend seyn zu beweisen, dass man auf die von H. v. Grotthufs angegebene Art kein *reines* schwefelblausaures Kali und aus diesem folglich keine *reine* Schwefelblausäure erhalten kann; denn, wird dies Salz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht in die Vorlage eine Schwefelblausäure über, welche mit Schwefelwasserstoff verunreinigt ist.

Wenn die eben angeführte Art kein genügendes Resultat giebt, so ist dies aber nur der zu hohen Temperatur, welche Hr. v. Grotthufs empfohlen, zuzuschreiben; denn das Gemeng aus Schwefel und eisenblausaurem Kali darf nach meiner eigenen Erfahrung nicht der Hitze in den gewöhnlichen Windöfen ausgesetzt, noch weniger vor der Esse geglüht werden, wenn man die Bildung des Schwefelwasserstoffs und das Freiwerden von Kali vermeiden will.

Durch die Glühhitze vor der Esse wird ausserdem das blausaure Kali in zu grosser Menge zer setzt, und die Ausbeute des schwefelblausauren Kali's, selbst des unreinen, ist sehr gering.

Bereitung des schwefelblausauren Kali's.

Es bedarf nur einer gelinden Hitze, um das schwefelblausaure Kali durch Hilfe des Schwefels zu bilden, wobei alsdann kein Kali frei und kein Schwefelwasserstoff erzeugt wird.

Zu dem Ende liess ich ein feingeriebnes Gemenge von gleichen Theilen eisenblausauren Kali's und sublimirten Schwefels in einem gläsernen Kolben solange auf Kohlenfeuer erwärmen, bis die Masse keine Blasen mehr warf, und in einen ruhigen Fluss kommt.

Ist die Materie eine halbe Stunde in Fluss unterhalten, (wodurch sie eine dunkelgraue Farbe annimmt) so muss sie nach dem Erkalten fein gerieben, und in kochendem Wasser aufgelöst werden *).

Man erhält eine weisse farbenlose Flüssigkeit, welche kein freies Kali und keinen Schwefelwasserstoff enthält. Die Auflösung wird von dem schwefelsauren Eisenoxyd *blutroth* gefärbt, und erleidet durch die frisch bereitete Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds nicht die geringste Veränderung.

Es hatte sich hier also die ganze Quantität von eisenblausaurem Kali zersetzt, und eine beträchtliche Menge desselben war in schwefelblausaures Kali umgewandelt.

Die Auflösung von der gepulverten Masse war, wie gesagt, farbenlos, wurde aber durch Ausstellen

*.) Will man, ehe die Auflösung in Wasser gemacht wird die Gewissheit erlangen, dass kein eisenblausaures Kali mehr zugegen ist, so löse man eine kleine Quantität des Pulvers in kochendem Wasser auf, und versuche mit Eisensalzen, ob sich kein Berlinerblau mehr niederschlägt; wird noch Berlinerblau gefällt, so ist nicht alles eisenblausaures Kali zerlegt worden, und nur in diesem Fall muss das Pulver mit Alkohol gekocht werden, welcher das schwefelblausaure Kali auflöst, und das eisenblausaure Kali zurücklässt; oder man müsste das Pulver aufs Neue schmelzen;

an der Luft, so wie durch salpetrigsaure Dämpfe blutroth, woraus deutlich hervorging, daß sie Eisenoxydul enthielt, welches durch die Luft und salpetrige Säure auf die höchste Stufe der Oxydation geführt wurde, und nun als rothes schwefelblausaures Eisen erschien.

In der That wurde aus der weißen Auflösung durch Ammoniak ein grünes Pulver (Eisenoxydulhydrat) und durch eisenblausaures Kali ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) gefällt. Das Eisenoxydul war im Salze aber nicht mit Schwefelsäure verbunden, sondern befand sich im schwefelblausauren Kali.

Will man aus diesem Salze die Schwefelblausäure durch Destillation mit einer anderen Säure gewinnen, so bringt die Gegenwart des Eisens nicht den geringsten Nachtheil, ist man aber Willens, das schwefelblausaure Kali *rein* zu erhalten, so muß in die frische ungefärbte Flüssigkeit solange eine Auflösung von kaustischem Kali getragen werden, bis kein grüner Niederschlag mehr entsteht. Die Flüssigkeit muß man alsdann erwärmen, noch heiß filtriren, bis zur Trockne abrauchen, und das Salz in gut verschlossenen Gläsern aufbewahren, obgleich es durch den Zutritt der Luft nicht mehr roth wird, aber doch schnell zerfließt.

Die Bereitung des reinen schwefelblausauren Kali's beschränkt sich also mit wenigen Worten auf folgendes Verfahren:

Man unterhalte ein Gemeng von gleichen Theilen eisenblausauren Kali's und Schwefels in einem Kolben eine halbe Stunde in ruhigem Flusse, lasse die erkaltete gepulverte Masse mit ihrem doppelten Gewichte Wassers kochen, und bringe in die filtrirte

Flüssigkeit so lange kaustisches Kali, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die aufs Neue filtrirte Flüssigkeit wird alsdann bis zur Trockne abgeraucht.

Auf die eben beschriebene Art kann das schwefelblausaure Kali sehr rein und in großen Quantitäten bereitet werden *).

Darstellung der Schwefelblausäure.

Nachdem ich mir nun das schwefelblausaure Kali in reinem Zustande verschafft hatte, so war die Möglichkeit gegeben, die Schwefelblausäure rein darzustellen.

Ich löste daher 1 Unze schwefelblausaures Kali in 1 Unze Wasser auf, brachte die Auflösung in eine Tubular-Retorte, und fügte alsdann 6 Drachmen concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem Gewichte Wasser verdünnt war, hinzu. Die mit einer Vorlage versehene Retorte liefs ich im Sandbade erwärmen.

*) *Porrett* ist der Meinung, dafs die Schwefelblausäure ohne Hülfe des hydrothionsauren Schwefels und Alkalien nicht erzeugt werden kann. S. dies Journal B. 17. S. 281.

Es gelang mir jedoch die Säure auch auf folgende Art zu bilden. Gleiche Theile frisch bereiteten reinen Berlinerblaus und sublimirten Schwefels beide scharf ausgetrocknet, und zu feinem Pulver gerieben, wurden in einer Retorte auf dem Sandbade erwärmt. Es ging eine gelblichweifse Flüssigkeit in die Vorlage über, welche durch Eisenoxyd-Salze *blausch* wurden. Es hatte sich in diesem Fall also Schwefelblausäure gebildet, woher die Anwesenheit von Alkalien überflüssig zu seyn scheint.

Die Produkte der Desillation, welche in einer wasserhellen Flüssigkeit bestanden, wurden oft abgenommen, wobei sich zeigte, daß die erstern mehr Wasser und weniger Säure enthielten, als die letztern.

Die Destillation kann fortgesetzt werden, so lange die Flüssigkeit weiß übergeht, und nur diese weiße Flüssigkeit ist als *reine Schwefelblausäure* zu betrachten, welche in kleinen damit angefüllten Flaschen aufbewahrt werden muß; die zuletzt übergehende Flüssigkeit ist gelb, enthält ausser dem gebundenen Schwefel etwas Schwefel aufgelöst, auch zuweilen geschwefeltes hydrothionsaures Ammoniak, und darf der reinen weißen Säure nicht beigemischt werden *).

Es bleibt in der Retorte ausser dem schwefelsauren Kali ein Schwefelpulver zurück, welches eine pomeranzengelbe Farbe hat; es ist aber nicht ganz rein, sublimirt sich nur zum Theil, und beim Rothglühen bleibt etwas Kohle zurück. Diefes gelbe gut ausgewaschene Pulver scheint eine solide Verbindung der Blausäure mit Schwefel zu seyn; denn wenn die Materie in Kalilauge aufgelöst, und alsdann durch Salzsäure gesättigt wird, so ertheilt die Auflösung den Eisenoxyd-Salzen eine *rothe Farbe*.

*) Auch durch Phosphorsäure zersetzte ich das schwefelblausaure Kali, und erhielt eine sehr *reine* Schwefelblausäure, indem ich eine Unze schwefelblausaures Kali in seinem Gewichte Wasser auflöste und mit einer halben Unze Phosphorsäure (bis zur Syrups Consistenz verdichtet) destillirte. Hier blieb kein Schwefel in der Retorte zurück, und die Schwefelblausäure scheint von Seiten der Phosphorsäure keine Zersetzung zu erleiden.

Eigenschaften der reinen Schwefelblausäure.

In ihrem höchsten Concentrationszustande ist sie eine weiße Flüssigkeit, von stechendem Geruch, und sehr saurem Geschmack, woher sie auch das Lackmuspapier stark röthet. Ihr specifisches Gewicht ist nach Hrn. v. Yelin bei einer Temperatur von 14° R = 1,0303.

Um mich zu überzeugen, daß die destillirte Schwefelblausäure keine isolirte Blausäure enthält, übersättigte ich sie mit Kali, und setzte eine frisch bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, wodurch auch selbst mit Hinzufügung von Säuern nicht die geringste Veränderung hervorgebracht wurde, und kein Berlinerblau niederfiel.

Auch enthielt sie weder Schwefelsäure, noch schwefelige Säure, das Barytwasser wurde davon nicht getrübt. Der weiße krystallinische Niederschlag, den sie mit essigsaurem Blei bildet, ist in kaltem Wasser auflöslich.

Wirkung des Sonnenlichtes.

Mit unbestreitbarer Gewißheit kann ich nicht bestimmen, wie die Sonnenstrahlen auf die Schwefelblausäure eigentlich wirken, weil im Monat Februar, wo ich die Versuche anstellte, die Sonne nur schwach war, und selten zum Vorschein kam. Eine Zersetzung schien die Säure aber doch zu erleiden; denn in einer Flasche der Sonne ausgestellt, trübte sie sich, und liefs gelben Schwefel, welcher mit etwas Schwefelblausäure verbunden, niederfallen.

Wirkung der Wärme.

Da die Schwefelblausäure bei der Destillation später überging als das Wasser, so war hieraus schon zu schliessen, daß sie in ihrer Flüchtigkeit dem Wasser nachstehen müsse.

Beim Druck der Atmosphäre von 26 Zoll 6 Linien bedarf sie 82 Grad, um ins Kochen zu kommen, also 2 Grad mehr als das Wasser.

Wird die Säure in eine mit Quecksilber angefüllte Glocke gebracht, und nun durch eine Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, so wird die Quecksilbersäule ganz niedergedrückt, nimmt aber nach dem Erkalten ihren vorigen Raum gänzlich wieder ein. Die Säure geht daher durch die Wärme in Dampf, aber nicht in Gas über.

Schüttet man die Säure in einen glühenden Platintiegel, so wird sogleich der Schwefel frei, welcher späterhin mit einer blauen Flamme verbrennt.

Läßt man die Dämpfe der Schwefelblausäure durch eine glühende Porzellan-Röhre streichen, so erhält man Schwefel, unzerlegte Schwefelblausäure und Blausäure, welche zum Theil durch Ammoniak gesättigt ist; es bleibt aber in der Porzellan-Röhre kein Anflug von Kohle zurück *).

Ich ließ den Dampf der Schwefelblausäure durch eine glühende Porzellan-Röhre, welche metallisches

*) Ich zweifle indessen keineswegs, daß bei einem sehr langsamen Durchstreichen in einer glühenden Röhre die Säure nicht gänzlich zersetzt, und die Kohle abgeschieden werden sollte.

Eisen enthielt, streichen, wobei aber kein Schwefel an die andere Seite überging, sondern Blausäure und Schwefelwasserstoff.

Das in der Röhre vorhandene Eisen war in Schwefeleisen umgewandelt, und ein leichter Anflug von Kohle befand sich auf der Oberfläche des Metalls.

Die Schwefelblausäure krystallisirt bei -10° R. in sechsseitigen Prismen. Wird das Gefrieren schnell befördert, so geht sie in eine weisse undurchsichtige Masse über.

Wirkung der Luft.

Die concentrirte Schwefelblausäure wurde in einem offenen Glase der Luft ausgesetzt. Sie fing bald an zu verdunsten, und ein Stück weisses Filtrir-Papier, was sich in einiger Entfernung von der Oberfläche des Gefäßes befand, wurde roth. Die Säure wurde gelb, und es setzte sich auch etwas Schwefel zu Boden.

Es blieb endlich ein gelbes Pulver zurück, welches mit Kali vermengt, einen starken Geruch nach Ammoniak ausstieft.

Wenn *Porrett* behauptet, daß die Säure an der Luft röthlich wird, und sich oxydirt, so möchte diese vermeinte Oxydation und das Rothwerden wohl ausschließlich einer Berührung mit Papier oder anderen organischen Substanzen zuzuschreiben seyn. Enthält sie aber nur eine Spur von Eisen-Oxydul, so wird sie nach und nach roth. Ihre Empfindlichkeit ist so groß, daß man sie nicht durch Papier filtriren, oder mit Korkholz in Berührung bringen darf, ohne daß sie roth gefärbt werden sollte.

26 Vogel und Soemmerring über die

Auch wird sie geröthet, wenn man sie mit Stärke erwärmt; mit reinem krystallisirten Zucker bleibt sie aber weiß. Die Stärke enthält daher wohl eine Spur von Eisen, aber nicht der reine Zucker.

Wirkung der oxydirten Salzsäure. (Chlorine).

Wird die Schwefelblausäure mit flüssiger oxydirter Salzsäure vermengt, so verliert letztere sogleich ihren Geruch und ihre gelbe Farbe; das Gemenge wird nun von salzsaurem Baryt stark getrübt, was zuvor, jede Säure isolirt untersucht, nicht der Fall war. Es hatte sich also Schwefelsäure gebildet, aber keine Spur von Schwefel wurde niedergeschlagen.

Auch aus dem reinen schwefelblausauren Kali konnte ich durch oxydirte Salzsäure keinen Schwefel fällen.

Herr v. *Grotthufs* hat zwar auf diesen Versuch die Analyse der Säure begründet, indem er aus dem schwefelblausauren Kali durch Hälfte der oxydirten Salzsäure den Schwefel niederschlug; wenn er aber das schwefelblausäure Kali nach seiner angegebenen Methode durch *Glühen* des eisenblausauren Kali's mit Schwefel bereitet hat, so konnte es nicht rein seyn, indem es Schwefelwasserstoff enthalten, und durch oxydirte Salzsäure folglich getrübt werden mußte *).

*) Uebrigens verhält sich die concentrirte Auflösung des neutralen schwefelblausauren Kali's in eine Flasche verschlossen, eben so, wie die des reinen einfachen blausauren Kali's; nach einiger Zeit erleidet die Säure eine Zerlegung, und man bemerkt einen starken Ammoniakge-

Alle Schwefelblausäure wird durch Schütteln mit oxydirter Salzsäure zersetzt; denn, nachdem die Flüssigkeit mit Kali gesättigt war, wurde sie von den Eisenoxyd-Salzen nicht mehr geröthet, aber es bildete sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau), welcher in Salzsäure unauflöslich war.

Wurde das Gemeng von Schwefelblausäure und oxydirter Salzsäure etwas erwärmt, so bemerkte man einen deutlichen Geruch von Blausäure. Letztere in Kalkwasser geleitet, bildete auch wirklich blausauren Kalk, der mit salzsaurem Eisen Berlinerblau gab.

Bringt man Schwefelblausäure in ein Glas, welches mit oxydirt salzsaurem Gas angefüllt ist, so wird die Temperatur beträchtlich erhöht; aller Schwefel wird in Schwefelsäure verwandelt, aber es schlägt sich kein Schwefel nieder.

Die Wirkung der oxydirten Salzsäure auf Schwefelblausäure besteht also darin, daß sich Schwefelsäure bildet, und daß Blausäure frey wird. Man muß sich hiebei nur eines geringen Ueberschusses von oxydirt Salzsäure bedienen, um alle Schwefelblausäure zu zersetzen. Nimmt man aber eine zu große Quantität von oxydirter Salzsäure, und läßt das Gemeng zu lange Zeit in Berührung, so scheint die freygewordene Blausäure selbst eine Verbindung einzugehen.

Die Ansicht, welche *Porrett* aufgestellt hatte, daß die Schwefelblausäure eine Verbindung aus Schwefel und Blausäure sey, scheint mithin nicht so unrichtig zu seyn, als Hr. v. *Grotthufs* anzunehmen geneigt

ruch. Die Zerlegung geht noch schneller von Statten, wenn man die Auflösung eine Zeitlang kochen läßt.

ist; oder wollte man vielleicht behaupten, daß Blausäure durch die oxydirte Salzsäure gebildet werde, wie dies mit stickstoffhaltigen Substanzen durch die Salpetersäure geschieht? *)

Obgleich die gehaltvolle Arbeit des Hrn. v. *Großhust*, so wie seine stöchiometrischen Berechnung mir alle Achtung eingeflößt haben, so will es doch nicht einleuchten, daß die Schwefelblausäure eine Verbindung des Schwefels mit den Elementen der Blausäure und nicht mit der Blausäure selbst seyn

Der plötzliche Tod, welchen die Schwefelblausäure so gut, wie die Blausäure (mit den nämlich Symptomen begleitet) bei Thieren hervorbringt, scheint noch mehr zu bekräftigen, daß hier wirklich Blausäure und nicht allein die Elemente derselben, in Spiel waren.

Auch die Salpetersäure, welche ich mit der Schwefelblausäure kochte, schlug keinen Schwefel nieder; dieser wurde gänzlich in Schwefelsäure verwandelt, und in das vorgeschlagene Kalkwasser in Blausäure über.

Die salpetrige Säure verhielt sich eben so; nur durch die concentrirte Schwefelsäure wird mit der Schwefelblausäure Schwefel niedergeschlagen.

*) Herr v. *Großhust* selegte eine concentrirte Lösung von schwefelblausaurem Kali im Kreis einer Voltaischen Batterie. Dieser Versuch ist mir mit der Schwefelblausäure selbst gelungen. Als die Säure im Kreis einer Säule von 50 Plattenpaaren gebracht wurde, bemerkte ich am — Pol eine starke Gasentwicklung und am + Pol wurde gelber Schwefel niedergeschlagen.

Wirkung des Jod's.

Läßt man die Schwefelblausäure über Jod kochen, und fängt man die verflüchtigten Theile in Kalkwasser auf, so findet man in diesem etwas Blausäure.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit ist braunroth und sehr sauer, enthält aber keine Schwefelsäure. Wird sie mit Ammoniak gesättigt, so verliert sie ihre braune Farbe, wird weiß und erzeugt mit der Auflösung des ätzenden Sublimats einen *siegelrothen* Niederschlag, mit dem essigsäuren Blei einen *pomeranzengelben* und mit dem salpetersäuren Quecksilber-Oxydul einen *grünen* Niederschlag. Im Kolben befand sich Schwefel mit Jod verbunden.

Die Schwefelblausäure wird also durch das Jod zersetzt, und in hydriod-Säure verwandelt *).

Ueber eine analoge Eigenschaft zwischen der Schwefelblausäure und der Mekonsäure,

Das Verhalten der Schwefelblausäure und der Mekonsäure zu den Eisensalzen ist sich ganz gleich. Das Eisenoxydul bildet mit beiden Säuren eine farblose Flüssigkeit, das Eisenoxyd wird ebenfalls von beiden Säuren aufgelöst; stellt aber eine *blutrothe* Auflösung dar.

Beide rothe Flüssigkeiten verlieren ihre Farbe

*) Bey dieser Gelegenheit prüfte ich auch das Verhalten des Jod's zum eisenblausäuren Kali, indem ich gleiche Theile dieses Salzes und des Jod's in einer Retorte erhitze. Es sublimirte sich etwas Jod und der Rückstand enthielt hydriodsaures Kali.

30 Vogel und Soemmerring über die

durch Säuren und Alkalien, durch das salzsaure Zinnoxydul, und durch die Sonnenstrahlen; das schwefelblausaure Eisenoxyd büßt seine rothe Farbe aber vielschneller durch die Sonnenstrahlen ein, als das mekonsaure Eisenoxyd.

Beym Verschwinden der rothen Farbe wird das Eisenoxyd auf den Zustand des Oxydul's zurückgeführt; denn in den durch die Sonne gebleichten Flüssigkeiten bringt das Ammoniak einen grünen Niederschlag (das Eisenoxydulhydrat) hervor; aus der rothen Flüssigkeit wurde hingegen durch das Ammoniak ein braunrother Niederschlag gefällt.

Werden die gebleichten Flüssigkeiten in Schöpfen gestellt, oder mit salpetriger Säure in Berührung gebracht, so nehmen sie ihre rothe Farbe wieder an.

Die Schrift mit Galläpfel-Dinte wird von der Schwefelblausäure eben so geröthet, wie von der Mekonsäure.

Die Analogie zwischen den beiden Säuren geht nun aber auch nicht weiter.

Die neutrale Goldauflösung verhält sich ganz anders mit den beiden rothen Flüssigkeiten. Das schwefelblausaure Eisenoxyd wird davon gänzlich entfärbt und es bildet sich ein gelber Niederschlag, währenddessen das mekonsaure Eisenoxyd seine rothe Farbe behält.

Die Mekonsäure soll nach Lange *) mit der Goldauflösung einen *intensivblauen* Niederschlag hervorbringen. Nach meiner Erfahrung wird das Gold aus seiner Auflösung nach einiger Zeit durch die Me-

*) S. Gilbert's Annalen d. Phys. B. 57. S. 190.

konsäure reducirt; es bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbes Goldblättchen und ein schwarzgraues Pulver fällt nieder; wie dieß mit der Galläpfel-Tinctur, dem Weinessig, den ätherischen Oelen und vielen anderen Substanzen aus dem organischen Reiche, welche das Gold zu reduciren im Stande sind, der Fall ist. Durch die Galläpfel-Tinctur wird die Goldauflösung *blaugefärbt*; sehr oft bemerken wir aber die blaue Farbe am fein zertheilten metallischen Golde. Ein Goldblättchen, zwischen das Auge und die Sonne gehalten, erscheint uns bekanntlich auch mit einer blauen Farbe.

Uebrigens unterscheidet sich ferner die Mekonsäure noch von der Schwefelblausäure dadurch, daß sie den Tod nicht befördert, wie weiter unten aus den Versuchen des Hrn. Dr. *Sömmerring* erhellet.

V e r s u c h e
ü b e r d i e W i r k u n g
der
Schwefelblausäure, der Mekonsäure und des
Morphium's
a n H u n d e n.

Das Verhalten dieser noch wenig bekannten Substanzen zum thierischen Organismus ist zum Theil nur unvollständig untersucht, zum Theil noch gar nicht ausgemacht.

Daher dürften vielleicht die folgenden, an Hunden mit ihnen angestellten Versuche nicht ohne In-

32 Versuche über die Wirkung der

teresse seyn, zumahl da die Schwefelblausäure in der Art und Stärke ihrer Wirksamkeit der Blausäure nahe kommt; da das Morphinum, als ein wesentlicher Bestandtheil des Opiums, einer in medicinisch-praktischer Rücksicht so äusserst wichtigen Substanz, deren betäubende Kraft noch concentrirter besitzt, und da die mit dem Morphinum in demselben vorkommende Mekonsäure, welche bald als unschädlich, bald als ein fürchterliches Gift dargestellt worden ist, sich beinahe gänzlich unwirksam zeigte.

Erster Versuch.

Einem 6 Wochen alten, männlichen Hunde, der seit 24 Stunden nicht gefressen hatte, wurde eine Drachme sehr schwache Schwefelblausäure eingeflöslet. Das Innere des Maules wurde sogleich weislich, das Athmen beschwerlich, Hals, Brust und Unterleib waren in beständiger krampfhafter Bewegung, er würgte viel, konnte sich aber nicht übergeben, und es fand nur eine geringe Darmausleerung Statt.

Da die Zufälle allmählig nachliessen, wurde nach einer Stunde dieselbe Dosis wiederholt, worauf sie sehr verstärkt wiederkehrten. Das Athmen wurde beschwerlicher, es floss ihm viel Geifer aus dem Maule, indess konnte er sich noch auf den Füßen erhalten.

Vier Stunden nach der zweiten Gabe befand er sich wieder merklich besser; er bekam daher eine Drachme einer schwachen Auflösung von schwefelblausaurem Kali, worauf er sogleich umfiel.

Nach einiger Zeit fing er zwar wieder an zu wimmern und fortzukriechen, das Athmen war aber äusserst langsam und schwer, wie wenn ihm die Brust zusammengeknüpft wäre, er streckte den Hals lang

aus und röchelte immer stärker, wobei sehr viel schaumiger Geifer aus dem Maule floss, den er mit den Pfoten beständig abwischte; ein Zeichen, daß er nicht betäubt war, auch schien er ziemlich gut zu hören und zu sehen. Das Herz schlug sehr langsam und unregelmäßig.

Nach 24 Stunden lebte er zwar noch, doch röchelte er kaum hörbar, man fühlte das Herz nicht mehr schlagen, er war beinahe erkaltet und völlig steif,

Bei der Oeffnung fand sich weder der Magen, noch irgend ein Theil des Darmkanals entzündet oder sonst vom gesunden Zustande abweichend. Ersterer enthielt etwas wenig zähen Schleim, in dem sich aber durch Reagentien gar keine Schwefelblausäure mehr entdecken ließ.

Auch die Leber, die Milz, die Nieren waren wie gewöhnlich beschaffen; eben so das Hirn. Die Lunge zeigte einige bräunliche Flecken von aussen und in der Luftröhre, bis in ihre feineren Verästelungen fand sich eine sehr zähe, zusammenhängende Masse von geronnener Lymphe und Schleim, die sie fast ganz verstopfte und die Ursache des Röchelns gewesen war. Die Häute der Luftröhre selbst schienen weder roth noch entzündet.

Das aus dem Herzen aufgefangene Blut war sehr mischfärbig, livide, dicklich, gerann schnell und röthete sich wenig an der Luft. Mit etwas Wasser verdünnet und gekocht lief die Lymphe ziemlich hell durch das Filtrum, und im Maximum schwefelsaures Eisen bewirkte eine starke augenblickliche kirschrothe

34 Versuche über die Wirkung der

Färbung, zum offenbaren Beweis der Gegenwart von Schwefelblausäure im Blute.

Noch auffallender zeigte sie sich im Urin, welcher in ziemlicher Menge vorhanden, hellgelblich, fast ohne Geruch war, und Lakmuspapier stark röthete; das schwefelsaure Eisen färbte ihn sehr dunkelkirschroth.

Die Schwefelblausäure schien also schon gänzlich ins Blut übergegangen zu seyn, hauptsächlich den Kreislauf desselben in den Lungen gestört zu haben, und großentheils durch den Urin wieder unverändert ausgeschieden worden zu seyn.

Zweiter Versuch.

Einem weiblichen Hunde, welcher von demselben Wurf, aber viel lebhafter, wie der zum vorhergehenden Versuche angewandte war, wurden 4 Gran *krystallisirte Mekonsäure* in destillirtem Wasser aufgelöst eingegeben.

Es zeigte sich nicht die mindeste Wirkung davon, obgleich er an demselben Tage noch nichts gefressen und also einen ganz leeren Magen hatte. — Nach einer halben Stunde bekam er abermahls 4 Gran sublimirte Mekonsäure im Wasser aufgelöst; allein auch hierauf war er so munter, wie zuvor, liefs sich nach ein Paar Stunden sein Fressen, wie gewöhnlich, sehr wohl schmecken, und blieb auch ferner ohne das mindeste Uebelbefinden.

Also kann die Mekonsäure wohl nicht zu den heftigsten Giften gezählt werden, da sie in einer Dosis von 8 Gran noch gar keine auffallenden Zufälle erregt hatte.

Dritter Versuch.

Demselben weiblichen jungen Hunde wurden den folgenden Tag 4 Gran *Morphium* in einer halben Unze Wasser durch Salzsäure gesättigt, eingegeben. Er fing sogleich heftig an zu schreien, und bekam Oeffnung; doch schon nach ein Paar Minuten wurde er stiller, taumlich, legte sich nieder, und versank in tiefen Schlaf, wobei alle Glieder schlapp waren, die Zunge weit zum Maule heraushing, und die Augen sich schlossen. Die Betäubung war so stark, daß er sich kaum erwecken liefs, wenn man ihn anstiefs.

So gefühllos lag er während der ersten 24 Stunden, und auch den folgenden Tag hindurch schlief er größtentheils, nur schrie er zuweilen sehr heftig, wenn man ihn aufweckte, und schien dabei besonders im Unterleibe Schmerzen zu haben, indem er ihn zusammenzog, die Bewegung der Hinterfüße vermied, und kaum stehen konnte. Fressen wollte er noch gar nicht.

Am dritten Tag war er wenig schläfrig, konnte wieder gut laufen, zog auch den Unterleib minder ein, schrie aber oft noch anhaltend. Er versuchte ein Paar mal Milch zu saufen, allein seine Schmerzen schienen dadurch augenblicklich so vermehrt zu werden, daß er sie gleich wieder stehen liefs.

Erst am vierten Tage frafs er gehörig, schrie weniger, und schien überhaupt ziemlich hergestellt zu seyn, so daß auch nach und nach seine Munterkeit wiederkehrte.

Vier Gran *Morphium* hatten also schnell eine sehr starke über 24 Stunden anhaltende Betäubung bewirkt, und den darauf folgenden Zufällen nach, schien eine vorübergehende Darmentzündung entstan-

36 Versuche über die Wirkung der

den zu seyn, eine Vermuthung, die bei einem späteren Versuche durch die Section vollkommen bestätigt wurde.

Vierter Versuch.

Um mit der Wirkung des *Morphiums* die des *Opiums* zu vergleichen, bekam derselbe Hund nach seiner völligen Genesung das wässrige Extract von 10 Gran *Opium*, aus welchem jenes *Morphium* bereitet worden war. Er schrie nicht, lief noch 10 Minuten lang umher und verfiel dann in einen ruhigen Schlaf, aus dem er nicht leicht zu erwecken war. Nach einer halben Stunde wurde er wieder munter, und lief umher. Nach 6 Stunden wollte er noch nichts fressen, schrie viel, schien aber gar nicht mehr betäubt.

Den folgenden Tag fraß er viel, obgleich er sich das erstemal darnach übergeben mußte. Uebrigens war er wieder ziemlich wohl, aufser ungewöhnlich häufigem Drang zum Wasser lassen.

Das *Opium* zeigte also bei dem sehr geschwächten Hunde in mehr als doppelter Dosis zwar eine ähnliche aber weit gelindere Wirkung, als das reine *Morphium*.

Fünfter Versuch.

Demselben Hunde wurde nach einigen Tagen abermals eine Auflösung von 10 Gran *krystallisirter Mekonsäure* beigebracht, aber auch diesmal schien sie so wenig, als das erstemal auf ihn zu wirken. Anfangs würgte er ein paarmal, doch kam es nicht zum Uebergeben; er lief umher, fraß und schlief wie gewöhnlich, und war auch den Tag darauf ganz munter.

Sechster Versuch.

Um diesen Hund, der schon so viele Versuche hatte aushalten müssen, bei dem letzten wenigstens nicht lange zu quälen, wurde ihm eine halbe Drachme *schwefelblausaures Kali* in einer halben Unze Wasser aufgelöst eingeschüttet. Ehe er noch alles verschluckt hatte, war die Zunge schon weiß, die Augen gebrochen, er bog sich krampfhaft zurück, streckte die Füße steif von sich, stiefs durch eine gewaltsame Zusammenziehung des Leibes einen Theil der Flüssigkeit wieder aus und war hierauf schon nach der ersten Minute völlig starr und bewegungslos.

Als er nach 10 Minuten geöffnet wurde, zuckte kein Muskel mehr. Alle Eingeweide außer den Lungen waren natürlich beschaffen. An diesen zeigten sich hin und wieder eigne bräunliche Flecken, auch die Luftröhre war mit schaumigem Schleim erfüllt. In dem aus dem Herzen aufgefangnen misfärbigen, dicklichen Blute liefs sich keine Spur der Schwefelblausäure entdecken. Eben so wenig in den Paar Tropfen Urin, die noch in der Blase vorhanden waren. Der Magen war mit Speisen sehr angefüllt; der Darmkanal hie und da kaum etwas röther, als gewöhnlich, doch nicht mehr im entzündlichen Zustande.

Dieses schwefelblausaure Kali wirkt also, ähnlich wie die Schwefelblausäure selbst, als ein heftiges Gift, vorzüglich durch Störung der Respiration und Veränderung des Blutes, und tödtet unter Krämpfen.

Siebenter Versuch.

Um auch das von Herrn *Sertürner* *) als hefti-

*) *Gilbert's Annalen d. Phys.* 1817. Nro. 10. p. 183.

ges Gift angegebene *mekonsaure Natron* zu prüfen, wurden 10 Gran Mekonsäure durch Natron gesättigt und im Wasser aufgelöst einem über sechs Monate alten Hunde, der denselben Tag noch nichts gefressen hatte, eingegeben; allein es war nicht die geringste Veränderung an ihm zu bemerken. Er lief umher, fraß wie gewöhnlich und verlor nichts an seiner Munterkeit. Auch nach 24 Stunden fehlte ihm nicht das mindeste.

Die Wirkung des mekonsauren Natrons scheint daher eben so gering, als die der Mekonsäure selbst zu seyn.

Achter Versuch.

Derselbe Hund bekam am folgenden Tage 10 Gran *Morphium* mit Essigsäure gesättigt und im Wasser aufgelöst. Er schrie heftig, lief ängstlich umher, und bekam ein paarmal hintereinander Oeffnung. Nach 2 Minuten konnte er sich nicht mehr auf den Beinen erhalten, und fiel schnell in eine sehr tiefe Betäubung. Die Augen waren starr, nur halb geschlossen, und der völlig schlaffe Körper behielt fast jede ihm gegebene Lage bei.

Nach 6 Stunden vermochte er wieder ein wenig zu laufen, doch taumelte er und fiel oft um, da der kleinere Hund, der mit ihm zu gleicher Zeit eben so viel Opium bekommen hatte, schon wieder ganz munter war. Auch wollte er noch nicht fressen, und schlief fast beständig.

Nach 24 Stunden schlief er noch so fest, daß man ihn hätte für todt halten können, und bewegte sich kaum, wenn man ihn anstieß. Nur zuweilen wimmerte er.

Am dritten Tage war die Betäubung ziemlich vorüber, dagegen schien er gerade wie der kleine Hund beim dritten Versuch heftige Schmerzen im Unterleibe zu haben, zog ihn im Stehen zusammen, vermied das Gehen, und heulte besonders nach dem ersten Versuch etwas zu fressen, wornach er sich auch bald wieder übergab.

Am vierten Tage war er weit ruhiger, lief mehr umher, und fraß viel; seine Excremente waren dünn, er urinirte ungewöhnlich häufig, und seine Geschlechtstheile schienen sehr gereizt, auch heulte er noch viel.

Neunter Versuch.

Am fünften Tage schien jener Hund wieder ziemlich wohl. Durch eine halbe Drachme höchst concentrirte Schwefelblausäure wurde er auf der Stelle getödtet. Er zuckte kaum noch ein paar mal, und lag dann mit zurückgebognem Hals und Rücken und ausgereckten Beinen starr und steif da.

Beim Oeffnen fanden sich auf den Lungen wieder mehrere braune Flecken und viel Schleim in der Luftröhre. Der Magen war ganz mit Speisen angefüllt, die Därme aber sehr leer; der Anfang des dünnen Darmes zeigte noch sehr deutliche Spuren einer Entzündung; und war an vielen Orten sehr dunkelroth mit von Blute strotzenden Gefäßen bedeckt.

Diese Entzündung war offenbar die Wirkung des Morphiums und die Ursache der Leibscherzen gewesen. Die Schwefelblausäure konnte sie so schnell nicht hervorgebracht haben, und Todtenflecken waren es keineswegs, da das Thier noch warm geöffnet wurde. Die übrigen Organe waren alle im normalen Zustand.

40 Resultat der chemischen Versuche.

Die Schwefelblausäure liefs sich nicht im Blute anfinden.

Resultat der chemischen Versuche.

Es geht aus den angeführten Thatsachen hervor

- 1) Dafs man durch *Glühen* von eisenblausaurem Kali und Schwefel kein reines schwefelblausaures Salz und folglich keine reine Säure erhalten kann.
- 2) Dafs man das Gemeng aus Schwefel und Blutlaugensalz nur *schmelzen* aber nicht *glühen* darf, wenn man die Zerlegung des letztern nicht weiter treiben will, als zur Reinheit der Producte nothwendig ist.
- 3) Dafs Schwefelblausäure erzeugt wird, wenn man Berlinerblau mit Schwefel erhitzt, und dafs daher die Gegenwart von Hydrothionschwefel und Kali nicht durchaus erfordert wird, um Schwefelblausäure zu erzeugen.
- 4) Dafs die Schwefelblausäure rein dargestellt werden kann, wenn man schwefelblausaures Kali durch verdünnte Schwefelsäure oder noch besser durch Phosphorsäure zerlegt.
- 5) Dafs die Säure durch die Sonnenstrahlen und durch die Berührung der Luft Schwefel niederfallen läfst, aber dafs sie keine rothe Farbe annimmt.
- 6) Dafs die Säure durch die Glühhitze in Schwefel, Blausäure und Ammoniak zerlegt wird.
- 7) Dafs die Salpetersäure und oxydirte Salzsäure den Schwefel nicht niederschlagen, sondern ihn gänzlich in Schwefelsäure verwandeln, und die Blausäure isolirt darstellen.

- 8) Dafs das Jodin die Säure zersetzt, und die Bildung der Hydriodinsäure zur Folge hat.
- 9) Dafs die Schwefelblausäure mit der Mekonsäure weiter keine Analogie zeigt, als diejenige mit dem Eisenoxyd eine blutrothe Auflösung zu bilden, und dafs dies rothe Salz durch die Sonnenstrahlen, so wie durch viele andere Körper entfärbt, und auf die untere Stufe der Oxydation zurückgeführt wird.
- 10) Dafs die Schwefelblausäure bei Thieren eine tödtliche Wirkung hervorbringt, aber nicht die Mekonsäure.
- 11) Dafs die Schwefelblausäure und deren auflöfliche Salzverbindungen ein vortreffliches Reagens auf die Eisenoxydsalze ist, aber nur in dem Falle, wenn die zu prüfende Flüssigkeit keine freie Säure und kein freies Alkali enthalten.
- 12) Dafs die Schwefelblausäure nicht aus den Elementen der Blausäure mit Schwefel bestehe, sondern eine chemische Verbindung der Blausäure selbst mit dem Schwefel zu seyn scheint.
- 13) Endlich dafs man durch die Entdeckung *Poxrett's* aufmerksam gemacht werden mufs, in den Berlinerblau-Fabriken die Anwendung eines Kali's zu vermeiden, welches Schwefel oder eine zu grofse Quantität schwefelsaurer Salze enthält.

R e s u l t a t e der physiologischen Versuche.

Die Resultate von den verschiedenen an den Hunden angestellten Versuchen scheinen kurz zusammengefaßt folgende:

42 Resultate der physiologischen Versuche

Die *concentrirte Schwefelblausäure* bewirkt schon in der Dosis von einer halben Drachme einen schnellen Tod.

Die sehr verdünnte Schwefelblausäure in öfter wiederholter Dosis wirkt vorzüglich nachtheilig auf die Respirationsorgane, es entstehen krampfartige Zufälle, und unter diesen erfolgt der Tod allmählig.

Eine ganz geringe Dosis derselben erregt zwar Beklemmung der Brust, scheint aber durch den Urin ohne weitere Folgen zu haben, bald weggeschwemmt werden zu können.

Nach 24stündiger Wirkung läßt sie sich leicht im Blute und noch deutlicher im Urin durch Reagentien wahrnehmen.

Das *schwefelblausaure Kali* bringt in gleicher Dosis ganz ähnliche Zufälle hervor und beide kommen in der Art ihrer Wirkungen unter sich ziemlich überein. Sie nähern sich darin beide in vieler Rücksicht der Blausäure *) und scheinen kaum weniger heftig zu wirken.

Die *Mekonsäure* in einer Dosis von 8 bis 10 Gran zeigt keine merkliche Wirkung selbst auf schwache und junge Hunde. Herrn *Sertürners* frühere Meinung, daß die Mekonsäure unschädlich sey, dürfte also wohl richtiger seyn, als seine spätere, daß sie „eins der fürchterlichsten Gifte der Pflanzenwelt“ wäre, und „fast in jeder Dosis als Gift wirke“ (**). Er führt selbst an, daß sie Herr *Lange* Hühnern und Katzen zu 2 Gran ohne Erfolg gegeben habe.

*) *Schweigger's Journal* Band 20, Heft 1, pag. 59.

***) *Gilbert's Annalen der Physik* 1817, Stück 10, p. 183.

Das *mekoneaure Natron* scheint in der Dosis von mehr als 10 Gran eben so unwirksam als die Mekonsäure, und die Zufälle, welche Herr *Sertürner* an sich selbst sowohl, als an einem Hündchen, dem er 3 Gran desselben gegeben hatte, davon entstehen sah, waren wohl bei ihm aus der kurz vorhergegangenen Halsentzündung und bei dem Hündchen vielleicht aus andern Ursachen herzuleiten, da es sich so bald wieder erhohlte, und er ferner bloß angiebt, daß anderen Menschen und einem zweiten Hündchen Würmer darauf abgegangen seyen.

Das *Morphium* in einer Dosis von 10 ja schon von 4 Gran betäubt sehr schnell, stark und anhaltend. Die Betäubung dauert bis 24 Stunden und hierauf folgen zuweilen Symptome einer Darmentzündung, später auch häufiger Drang zum Wasserlassen und Reizung der Geschlechtstheile, Zufälle, die ohne weitere Folgen wieder zu verschwinden scheinen.

Seine Wirkung ist heftiger als die des wässrigen Extracts aus der doppelten Quantität Opium, welches vermuthlich seinem Morphemgehalte die betäubende Kraft verdankt. Schon *Orfila* *) sagt, daß 6 Gran Morphem so heftig wirkten als 12 Gran Extractum Opii aquosum, eine Bemerkung, die sich bei unsern Versuchen vollkommen bestätigte.

*) *Gilbert's Annalen der Physik* s. u. O. p. 180.

A n a l y s e
eines
f o s s i l e n S a l z e s,
aus der
sogenannten *Insjö Sankning* in der Kupfergrube von
Fahlun;
von
Jac. Berzelius.

Dieses Salz kommt in stalactitisch gebildeten, rothen Krystallgruppen, welche gewöhnlich auf einen Keil von Gyps anschliessen, vor. Bisweilen haben sie keinen sichtbaren Kern, und sind dann am regelmässigsten angeschossen.

Die Krystalle sind kleine vierseitige Prismen mit quer abgestumpften Endspitzen, aber sie sind gewöhnlich so zusammen gewachsen, dass ihre rechte Form nicht mit Sicherheit ausfindig gemacht werden konnte. Was die Form betrifft, scheinen sie dem, in Prismen krystallisirten, grünen Eisenvitriol, Sulphas ferrosus

welcher anderwärts in der Fahluner Grube, in sehr grossen und ordentlichen Krystallen vorkommt, sehr ähnlich zu seyn. — Die Krystalle des rothen Salzes sind durchsichtig, von einer rostrothen Farbe. Man findet sie öfters mit kleinen Tüpfeln von Gyps, von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und von Bittersalz, hie und da vermischt; obgleich die Gegenwart des letzteren selten mit dem blossen Auge entdeckt werden kann.

An der Luft beschlägt sich die Oberfläche, wird matt und mit einem rothgelben Pulver bedeckt, und erweckt auf der Zunge einen rein zusammenziehenden Eisengeschmack. — Vor dem Löthrohr schmilzt das Salz, bläht sich auf, giebt Wasser von sich, und hinterlässt eine gelbrothe Erde, welche beim stärkern Anblasen zum rothen oder schwarzen Eisenoxyd, je nachdem man Oxydations- oder Reductionsfeuer anbringt, verwandelt wird. Mit kohlensaurem Natron, im Reductionsfeuer stark angeblasen, giebt es keinen Zinkrauch von sich. Mit Phosphorsalz giebt es ein rothes Glas, welches beim Abkühlen die Farbe verliert, und mit Salpeter kaum irgend eine Spur von Mangan giebt.

Einige ganz durchsichtige kleine Krystallstücke dieses Salzes, in gekochtes Wasser gelegt; wurden nach einer Weile, mit Hinterlassung eines gelben Okers, aufgelöst; dieser macht also einen integrierenden Theil der Krystalle aus, und rührt nicht von den hie und da zerstreuten Punkten des Okers zwischen den Krystallen, her. Die Auflösung, mit zugesetzter Salpetersäure, wurde von salzsaurem Baryt, aber nicht von salpetersaurem Silberoxyd, niedergeschlagen.

Einige kleine Krystallstücke wurden in einem

kleinen Glase mit kaustischem Ammoniak übergossen und das Glas fest zugepropt. Das Alkali zog die Säure aus, und hinterließ das Oxyd in der Form eines schwarzen, kaum merklich ins Grüne ziehenden Pulvers. Das in diesem Salze befindliche Eisenoxyd ist also nicht oxydum ferricum, sondern oxydum ferroso-ferricum, welches im freien Zustande schwarz ist, aber rothe Auflösungen giebt.

1.

A) 100 The. auserlesenes Salz wurden in einem Platinatiegel, über einer Spirituslampe, behutsam bis zum Ausjagen alles Krystallwassers erhitzt; das übriggebliebene Salz wog 69,1; 30,9 Proc. Krystallwasser war also fortgegangen.

B) Das übrige pulverförmige Salz, mit Wasser übergossen, erhitzte sich, und löste sich nach einer Weile, mit Zurücklassung eines rothen Pulvers, auf. Die Mischung wurde mit Königswasser versetzt; zur völligen Auflösung gekocht und nachher mit kaustischem Ammoniak in Ueberschuß niedergeschlagen. Das niedergeschlagene Eisenoxyd wurde aufs Filtrum genommen, und so lange ausgelaugt als salzsaurer Baryt noch eine Spur von Schwefelsäure anzeigte. Das geglüdete Eisenoxyd wog 25,45 The.

C) Die rückständige Flüssigkeit, bis zur Trockne in einem Platinatiegel abgedampft, und zum schwachen Glühen erhitzt, ließ eine weiße Salzmasse zurück, welche 20,8 Proc. wog; diese erhitzte sich nach Begießen mit Wasser, lösete sich ohne Rückstand auf und verhielt sich auch übrigens in allen Proben ganz so, wie Zink und Manganfreie schwefelsaure Talkerde.

2.

1) 100 The. auserlesenes Salz wurden im Wasser aufgelöst, wobei ein gelber Ocker unaufgelöst blieb; dieser wurde mit siedendheißem Wasser (so lange etwas daraus gezogen wurde) ausgelaugt. Dieser Ocker wog, nachdem er über der Flamme einer Spirituslampe ausgetrocknet worden, 6,85 The. — Er gab im Glühen schwefligsaures Gas, und hinterließ 5,45 The. rothes Eisenoxyd; er war also basisch schwefelsaures Eisenoxyd.

2) Die Auflösung wurde mit Salpetersäure gekocht, und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Das Eisenoxyd aufs Filtrum gebracht, wohl ausgewaschen, und geglüht, wog 21,05 The.

3) Die durchgeseihete Flüssigkeit wurde mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, und gab 102,43 The. schwefelsauren Baryt.

4) Die abgeseihete Flüssigkeit, mit Schwefelsäure in Ueberschuß niedergeschlagen, wurde zur Trockne abgedampft, und gelinde geglüht. Sie hinterließ 24 The. Salz, welches, mit Wasser begossen, nur zum Theil darin aufgelöst wurde, und 6,71 The. eines weißen Pulvers, welches Gyps war, hinterließ. Das Bittersalz hatte also 17,1 The. gewogen.

Diese zwei Versuche wurden auf kleine Stücke Vitriol, welche von verschiedenen Stellen eines und desselben Stalactits abgeschlagen waren, gemacht. Aber da es wesentlich nöthig war, mit Sicherheit zu bestimmen, ob die Zusammensetzung dieses Salzes sich überall gleich wäre, mithin die Ungleichheit der Resultate von einigen Fehlern in der Genauigkeit der Versuche herrühren könnte, oder ob die gefundenen Bestandtheile in unbestimmten und abwechselnden Ver-

hältnissen vorkämen, wurde ein Stück einer anderen stalactitischen Krystallmasse desselben Salzes, welches in der, dem Fahluner Bergwerk gehörigen, Mineralien-Sammlung aufbewahrt ist, angewandt.

5.

a) 100 The. des Salzes, im Wasser aufgelöst, hinterließen 8,64 The. Ocher, welche, nach dem Trocknen über einer Spirituslampe, 6,77 wogen, und nach dem Ausjagen der Schwefelsäure im Glühen, 5,39 The. Eisenoxyds hinterließen.

b) Die Auflösung, mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt, wurde mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen. Der Niederschlag, mit warmem salzsäurehaltigem Wasser genau gewaschen, wog, nach dem Glühen, 106,38 The.

c) Die geseihete Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure in Ueberschuss gefällt, nachher mit ein wenig Salpetersäure vermischt, gekocht, und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Das gewaschene Eisenoxyd wog, nach dem Glühen, 19,38 The.

d) Die geseihete Flüssigkeit, bis zur Trockne abgedampft und gelinde geglüht, hinterließ eine Salzmasse, welche 29,1 The. wog, und, nach der Auflösung in ein wenig Wasser, 2,22 The. Gyps unauflöst ließ; sie enthielt daher 26,88 Proc. Bittersalz.

Diese Versuche zeigen also, daß Gyps und Bittersalz nicht zur chemischen Zusammensetzung dieses Salzes gehören, sondern daß solche nur damit zusammen krystallisirt sind; weil ihre Menge in allen Versuchen ungleich ausfiel. Der Gyps fehlte ganz in der ersten analytischen Probe, in der dritten machte seine

Quantität $2 \frac{1}{4}$ Proc. nur in der zweiten bis $6 \frac{2}{3}$ Proc. aus.

In der ersten Analyse machte der Gehalt des Bittersalzes nicht völlig 21 Proc. aus, in der zweiten war er 17 und in der dritten 26,88.

Das rothe Salz schien also eigentlich aus schwefelsaurem Eisen, in einem bisher nicht beobachteten Vereinigungs-Zustande, zu bestehen, welches sowohl die Aufmerksamkeit des Chemikers, als die des Mineralogen, verdient. — Wir wollen daher unsere Aufmerksamkeit näher darauf richten. Schwerlich wird es bezweifelt werden können, daß das basisch schwefelsaure Eisenoxyd, welches beim Auflösen des Salzes unaufgelöst blieb, mit diesem Salze nicht chemisch verbunden war, sondern nur mit ihm zugleich gebildet und zwischen seine Krystalltheile eingeschoben war, so wie bekanntlich aus einer gesättigten Auflösung mehrerer Salze, einige oft in eigenthümlichen Formen, ganz durchsichtig anschiesßen; obgleich die erhaltenen Krystalle, weit entfernt eine chemische Vereinigung auszumachen, bloß als ein mechanisches Aggregat angesehen werden können, so wie ich schon in meinem Versuche ein rein wissenschaftliches System der Mineralogie zu begründen, p. 14. *), gezeigt habe.

Wenn wir also Gyps, Bittersalz und basisch schwefelsaures Eisenoxyd als fremde Theile ansehen, so bleibt uns noch die Prüfung des Verhältnisses zwischen der Schwefelsäure und dem Eisenoxyd, in der Auflösung dieses Salzes mit Wasser, übrig.

*) S. dieses Journal B. XI. S. 204.

Journ. f. Chem u. Phys. 23. Bd. 1. Heft.

Im zweiten Versuche erhielten wir 17,1 Proc. Bittersalz und 6,71 Proc. Gyps, deren Schwefelsäure zusammen $11,4 + 3,9 = 15,3$ ausmacht.

Das Salz hatte 102,43 The. schwefelsauren Baryt, welche 34,9 The. Schwefelsäure enthalten, gegeben. Werden nun 15,3 davon abgezogen, so bleiben 19,6 The. Schwefelsäure, welche mit der Quantität Oxydum ferroso - ferricum, welches 21,05 The. Oxyd gegeben, das will sagen, mit 20,32 The. vereinigt gewesen. Diese enthalten 5,725 The. Sauerstoff; die Schwefelsäure im Gegentheil nur 11,74 The. Sauerstoff; aber $5,725 \times 2 = 11,45$; folglich ist der Sauerstoff der Säure nicht drei-, sondern zweimal so groß wie derjenige der Base.

Im dritten Versuche wurden 26,88 Proc. Bittersalz und 2,22 Proc. Gyps erhalten, deren Schwefelsäure $17,92 + 1,31 = 19,23$. — 106,38 The. schwefelsauren Baryts, welche 36,48 The. Schwefelsäure entsprechen, wurden ebenfalls erzeugt; von dieser Schwefelsäure bleibt also 17,15 Th. dem Eisenoxyd übrig, welches im Zustande eines rothen Oxyds 19,38 Proc. wog; diese entsprechen 18,7 The. Oxydum ferroso - ferricum, deren Sauerstoffgehalt 5,27 The. beträgt; 17,15 The Schwefelsäure enthalten dagegen 10,29 Sauerstoff; aber $5,27 \times 2 = 10,54$, oder wieder zweimal den Sauerstoff des Eisenoxyds. Hierdurch wird der erste Versuch bestätigt, und das Resultat dieser Analysen kann also nur in der Art aufgefasst werden, daß die Schwefelsäure zweimal so viel Sauerstoff als das Oxyd enthält. Es ist einleuchtend, daß nicht ein unrichtig gefundener Gehalt der relativen Quantitäten der Erdarten und des Oxyds die Ursache dieses Verhältnisses

seyn kann, weil die Talkerde mehr Sauerstoff als das Eisenoxyd, und die Talkerde eine gleiche Quantität wie das Oxydum ferroso-ferricum, enthält. — Die einzige Art, auf welche die Säure den dreifachen Sauerstoff des Oxyds enthalten könnte, wäre, wenn das Salz bloß Ox. ferrosum enthielte; aber in diesem Fall würde es bläulich grün, nicht roth seyn, von kaustischem Ammoniak weiß, nicht schwarz, niedergeschlagen werden, und im Wasser keine dunkle rostrothe Auflösung geben. Es kann auch nicht als ein Gemenge des gewöhnlichen grünen Eisenvitriols mit einem schwefelsauren Eisenoxyd, in welchem die Säure zweimal so viel Sauerstoff wie die Base enthält, angesehen werden; denn die Säure ist dann nicht hinreichend; mit der Menge Oxydul, welches im Salze zu finden seyn muß, ein Trisulphas zu geben, wenn man annimmt, daß alles im Salze befindliche Oxyd, Oxydum ferroso-ferricum sey, und sie wäre auch nicht hinreichend ein Bisulphat mit dem Eisenoxyd zu geben, wenn sie als bloßes Oxydum ferricum angesehen werden sollte. Es konnte auch nicht entdeckt werden, daß das Eisenoxyd eine fremde Einmischung enthielt; es wurde kein Zink, Kupfer oder Nickel (welchen letzteren man, dann und wann, im Kupfererz findet) von kaustischem Ammoniak daraus gezogen, und kaustisches Kali löste auch nichts daraus auf. Die Erklärung ist uns also bloß übrig: daß das untersuchte Salz eine Vereinigung sey von Oxydum ferroso-ferricum, in einem neuen Verhältnisse, nämlich in solchem, worin die Säure bloß zweimal so viel Sauerstoff als die Base enthält.

Eine ähnliche Vereinigung zwischen der Beryll-

erde und der Schwefelsäure *) war schon früher bekannt, diese ist nach der Corpuscular-Theorie leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß die Beryllerde so wie die Schwefelsäure, drei Atome Sauerstoff enthält. — Aber eine Vereinigung von Oxydum ferrosum mit der Schwefelsäure in einem solchen Verhältniss daß die letztere doppelt so viel Sauerstoff wie das Oxyd enthält, kann sich mit diesen Ansichten nicht vertragen, selbst wenn man annimmt, das Oxydum ferrosum enthalte 2 oder 4 Atome Sauerstoff, und die Schwefelsäure 3 oder 6 Atome. Die Formel einer solchen Zusammensetzung wird immer einen Bruchtheil der Atome des Schwefels oder des Eisens zeigen. Wie wenig auch eine solche Zusammensetzung gegenwärtig wahrscheinlich seyn mag, so darf doch diese vielleicht bloß scheinbare, Anomalie nicht unbeachtet bleiben, bis die Zukunft mehr Licht darüber verbreiten wird.

Die Resultate der angeführten Versuche sind nach Hunderththeilen, folgende:

	im 3ten Vers.	im 2ten.	im 1ten
Subsulphas ferricus	6,77.	6,83.	48,2
Bisulphas ferroso-ferricus	35,85.	39,92.	
Sulphas magneticus	25,88.	17,10.	20,8
Sulphas calcicus	2,22.	6,71.	0,0
Wasser (Verlust eingegeben)	28,28.	31,42.	30,9

Der Wassergehalt ist in diesen Versuchen gegen 30 Proc. Das im dritten Versuche angewandte Salz hatte sich schon zum Theil auf der Oberfläche b

*) Siehe: Versuch ein rein wissenschaftliches Mineralogisches zu begründen.

schlagen, weil es als Prachtstufe in einem grossen und geräumigen Schrank aufbewahrt worden. Im zweiten Versuche hatte man wieder auserlesene, nicht im geringsten verwitterte Bruchstücke; in diesen ist also der Gehalt des Krystallwassers am genauesten bestimmt. Das Bittersalz enthält gewöhnlich eine Quantität Krystallwassers, dessen Sauerstoff 5mal so gross wie der der Base ist: dieses macht für 17,1 Bittersalz eine Menge Wassers, dessen Sauerstoff 10,55 ist; aber 31,4 The. Wassers enthalten 27,75 The. Sauerstoff, wovon also 17,20 für's Eisensalz übrig bleiben: nun ist der Sauerstoff in 30,32, Oxydum ferroso - ferricum 5,725, welches $\times 3 = 17,17$; das Krystallwasser im Eisensalzgehalt enthält also dreimal so viel Sauerstoff, wie die Base.

A n a l y s e
 des
 P y r o s m a l i t h
 aus
 Nordmarks Eisengruben;
 von
 W. H i s i n g e r.

Dieses Mineral wurde vor einigen Jahren von den Herren *Clason* und *Gahn* in der *Bjelkeygrube*, eine von den Eisengruben bei Nordmarken in der Provinz *Wermeland*, gefunden. Dafs es Salzsäure enthielt, wurde sogleich vom Herrn Assessor *I. G. Gahn* entdeckt; und der Salzsäuregeruch, welcher bei der Glühung sich entwickelte, veranlafste den Herrn *Hausmann*, es *Pyrosmalith* zu nennen. Folgende Versuche bestätigen nicht allein die Entdeckung der Salzsäure, sondern geben auch die übrigen Bestandtheile des Fossils näher an.

Die Farbe des Minerals, welche zufällig zu seyn scheint, ist auswendig gelbbraun und inwendig hell grüngelblich.

Es ist bis jetzt blofs in sechsseitigen Prismen krystallisirt, vorgekommen. Die Prismen haben eine Länge von einigen Linien bis zu einem Zoll, selten darüber, und sind ohne Endespitzen. Die Krystalle sind entweder vollkommen ausgebildet, oder auch unvollständig, und liegen in spätigem Kalkstein, in Hornblendé und in Magnet-Eisenstein. Der Hauptdurchgang steht winkelrecht gegen die Axe des Prisma, aber es finden sich auferdem drei weniger deutliche Durchgänge, welche mit den Seiten des Prisma parallel sind, und also das regelmässige sechsseitige Prisma zur Grundform haben. Die Spaltungsflächen haben einen perlenmutterartigen Glanz, im Querbruche schwach schimmernd. Der Bruch ist uneben, ein wenig feinsplitterig. Die Bruchstücke sind blätterig und nach der Hauptspalte flach. Es ist undurchsichtig; halbhart; wird von einer stählernen Spitze geritzt. Das Pulver hellgrün. Das eigenthümliche Gewicht 3,081.

Vor dem Löthrohr, für sich allein angeblasen, wird es schwärzlich rothbraun und entwickelt salzsaurer Dämpfe; es schmilzt nachher, bei starkem Feuer, erstlich zur schwarzen Schlacke und endlich zur runden Perle; und wird in diesem Zustande vom Magnet gezogen. Es wird leicht und in großer Menge von Boraxglas aufgelöst, das Farbenspiel des Glases zeigt Mangan und Eisenoxyd an. Vom Phosphorsalz wird es schwer aufgelöst.

a) Fünf Grammen des Pyrosmaliths im hellgrünen Pulver wurden während einer halben Stunde in einer gläsernen Retorte geglühet, und das Gas in reines Wasser geleitet. Einige Tropfen Wasser zeigten

sich im Halse der Retorte und eine braune glänzende dünne Haut von salzsaurem Eisenoxyd hatte sich im Gewölbe der Retorte sublimirt; aber das meiste des entwickelten Gases wurde vom Wasser aufgenommen. Dieses Wasser gab, nach geendigter Operation, mit zugesetztem salpetersauren Silber, einen bedeutenden Niederschlag von salzsaurem Silber.

b) Die Anwesenheit der Salzsäure gab zwar der vorhergehende Versuch genügend zu erkennen; allein weil der Boden der Retorte zu schmelzen angefangen, und ein Theil des Steinpulvers daran geklebt war, konnte das Gewicht der Salzsäure und des Wassers nicht bestimmt werden. Um jedoch einen Aufschluss hierüber zu erhalten, wurden 2 Grammen des Pyrosmaliths in einem offenen Tiegel eine halbe Stunde geglüht. Die Farbe, welche in der Retorte nur grau ausfiel, war jetzt beinahe schwarz; das Pulver zog der Magnet stark an, und hatte an Gewicht 0,13 Gr. verloren, welche 6,50 Proc. entsprechen.

c) 4,675 Grammen des geglühten Steinpulvers, welche 5 Gr. ungebrannten Pyrosmaliths gleich kommen, wurden zum feinsten braunfarbigen Pulver zerrieben, mit $2\frac{1}{2}$ mal seines Gewichtes basisch kohlen-saurem Kali vermengt, und $1\frac{1}{2}$ Stunde in einem Platintiegel geglüht. Die Masse war zum grünen Glase geschmolzen, und beim Auflösen im Wasser färbte sich dieses dunkelroth. Man übersättigte sie mit Salzsäure, trocknete die Auflösung zu einer gelblichen Masse ein, und löste sie durch Digestion in salzsäurehaltigem Wasser wieder auf, wobei sie eine weiße Kieselerde hinterließ, welche gewaschen und geglüht, 1,77 Grammen wog.

d) Die von der Kieselerde abgeschiedene Auflö-

sung wurde, unter fortwährendem Kochen, mit basisch kohlen-saurem Kali niedergeschlagen, der rothbraune Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, dann in salzsäurehaltiger Salpetersäure aufgelöst, und mit dieser, zur vollkommenen Oxydation des Eisenoxyds, gekocht. Die grünelbliche Auflösung wurde mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, der braune Niederschlag auf dem Filtrum gewaschen und noch nass in einer Lauge von kaustischem Kali gekocht; es zeigte sich, daß diese, bei gewöhnlicher Behandlung, nicht mehr als 0,03 Gr. Thonerde aufgenommen hatte.

e) Der von der Kalilauge abgetrennte und gewaschene Niederschlag ward beim Trocknen schwärzlich. Er wurde in salzsäurehaltiger Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit kaustischem Ammoniak neutralisirt, und mit benzoesaurem Ammoniak niedergeschlagen. Das benzoesaure Eisen, mit kaltem Wasser gewaschen und nachher geglüht, lief 1,63 Gr. rothes Eisenoxyd zurück.

f) Die vom Eisenoxyd befreiete violette Auflösung wurde durch Kochen mit kaustischem Kali vollkommen zersetzt. Der Niederschlag ward gewaschen und getrocknet, schwarzbraun, und im Glühen schwarz. Er verhielt sich als Manganoxyd, und wog 0,295 Gr.

g) Die salzsäure Auflösung, welche in (d) mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen worden, gab in der Kälte, mit kohlen-saurem Ammoniak, einen weiß-grauen Niederschlag, welcher im Glühen schwarz wurde. Er wog 0,85 Gr. und bestand aus Manganoxyd, worin weder Schwefelsäure noch andere Reagentien mehr als Spuren von Kalkerde entdecken konnten. Die übrige Salzauflösung, im Kochen zur Zerlegung des Ammoniaksalzes mit kaustischem Kali be-

handelt, liefs nur einige Flocken braunen Manganoxyds, welche 0,01 Gr. betrug, zurück.

Die obengenannten Versuche haben also geliefert:

Kieselerde	c)	1,770 Gr.	oder in 100 Theilen	35,40.
Eisenoxyd	e)	1,630	— — — — —	32,60.
Manganoxyd	f)			
	g)	1,155	— — — — —	23,10.
Thonerde	d)	0,030	— — — — —	0,60.
Salzsäure und				
Wasser	a, b)	0,325	— — — — —	6,50.
		4,910 Gr.		98,20.

Die vom Herrn Professor *Berzelius* in seinem Versuche zu einem rein chemischen Mineralsystem, hinsichtlich der Zusammensetzung des Pyrosmaliths geäußerte Vermuthung, veranlafte einen neuen analytischen Versuch, welcher mit ihm gemeinschaftlich vorgenommen wurde, und wozu der Herr Assessor *Gahn* eine kleine Quantität des Steins zu überlassen, die Güte hatte.

1) 120 Probierpfund geschlammtes Steinpulver wurden im gedeckten Gefäße mit verdünnter salzsäurefreier Salpetersäure digerirt. Der Stein zerlegte sich langsam, und mit Entwicklung von Salpetergas, welches von Zeit zu Zeit herausgelassen wurde. Nach einer Digestion von ein paar Tagen, fand man ihn völlig aufgeschlossen. Die Auflösung wurde geseiht, die Kieselerde auf's Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet, und geglüht wog sie 41,5 Prpf. oder 34,6 Proc.

2) Die helle Flüssigkeit schlug man mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd nieder. Der Bodensatz wog, nach dem Abwaschen und Verjagen aller Feuchtigkeit, 18,3 Prpf., welche 3,486 Prpf. Salzsäure,

oder 2,965 Proc. vom Gewicht des Steins; entsprechen.

3) Nachdem das überflüssig zugesetzte Silber mit Salzsäure abgeschieden war, wurde die Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak gesättigt, und mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Das bernsteinsäure Eisenoxyd, wohl ausgewaschen, und in einem offenen Tiegel verbrannt, lief 42,57 Prpf. oder 35,475 Proc. rothes Eisenoxyd zurück.

4) Zu der mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagenen Flüssigkeit setzte man kohlensaures Kali; nachdem der Bodensatz sich abgesetzt hatte, wurde das Klare abgeseigt, und in einem gläsernen Kolben; mit zugesetztem basisch kohlensauren Kali so lange gekocht, bis die Flüssigkeit, nach völligem Austreiben des Ammoniaks, alkalisch war. Der sowohl in der Kälte entstandene, als der durch's Kochen gebildete Bodensatz wurde auf das nämliche Filtrum gebracht, wohl gewaschen, und geglüht. Es blieben 31,08 Prpf. Manganoxyd zurück, das sich bedeutend ins Rothe zog, und also fremde Theile enthielt.

5) Das erhaltene Oxid wurde erst in Salzsäure aufgelöst, und zur Trockne abgedampft; nachher löste man es im Wasser auf, wobei es 1,5 Prpf. Kieselerde hinterließ, welche 1,25 Proc. gleich kommen; der ganze Gehalt der Kieselerde beträgt also 35,85 Procent.

6) Die Mangan-Auflösung wurde mit Schwefelwasserstoffammoniak niedergeschlagen, wodurch ein fleischfarbener Bodensatz, von Schwefelwasserstoff-Mangan entstand. Zur abgeseihten Flüssigkeit setzte man sauerklee-saures Ammoniak, welches einen weissen Niederschlag von sauerklee-saurem Kalk darin hervorbrach-

te. Er wurde auf's Filtrum gebracht und verbrannt, nachher aber mit Schwefelsäure in Gyps verwandelt, der nach dem Glühen 3,5 Prpf. wog. Diese kommen 1,452 Prpf. oder 1,31 Proc. Kalkerde gleich.

Werden nun 1,5 Prpf. Kieselerde und 1,452 Prpf. Kalkerde von 31,08 Prpf. Manganoxyd abgezogen, so bleiben 28,13 Prpf. oder 23,444 Proc. reines Oxyd übrig. Die Analyse hatte also gegeben:

Kieselerde	35,650.
Eisenoxyd	35,480.
Manganoxyd	23,444.
Salzsäure	2,905.
Kalkerde	1,210.
	<hr/>
	98,889.

Da dieses Fossil auch einen Wassergehalt hat, so ersieht man, daß die Analyse einen Ueberschuß an Gewicht gegeben hat, der von der höheren Oxydation des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls in den Producten der Analyse, als im Stein selbst, herrühren muß.

Es entsteht jetzt die wichtige Frage: gehört die Salzsäure der Zusammensetzung des Steins chemisch an oder nicht? — 100 Theile Salzsäure enthalten 58,92 Th. Sauerstoff; 2,905 Th. Salzsäure müssen also 1,711 Th. Sauerstoff enthalten. Aber 23,444 Th. Manganoxyd entsprechen 21,14 Th. Oxyduls, dessen Sauerstoff 4,65 ist, welches kein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von 1,711 ausmacht. Wenn man überdies bedenket, daß die ganze Chemie kein analoges Beispiel einer chemischen Verbindung darbietet, dem gemäß eine Vereinigung aller hier aufgefundenen Bestandtheile zu Einem Ganzen zu vermuthen wäre, so geht noch klarer daraus hervor, daß das im Pyrosmalith befindli-

che salzsaure Salz nicht mit den Silicaten chemisch verbunden seyn kann.

Wenn aber auch dieses abgemacht ist, so fragt sich doch, mit welcher Base ist die Salzsäure verbunden? Nicht mit Manganoxydul; denn seine Vereinigung mit Salzsäure wird nicht durch eine höhere Temperatur zerlegt; auch nicht mit Eisenoxydul; denn das salzsaure Eisenoxydul wird auch nicht im Glühen zerlegt, obgleich es von strenger Hitze verflüchtigt wird. Da der Stein beim Sublimiren salzsaures Eisenoxyd mit wenig Wasser giebt, so scheint er die Säure mit Eisenoxyd verbunden zu enthalten, und da nach allen Umständen zu urtheilen, diese Verbindung im Wasser unauflöslich ist, indem sie nicht davon aus dem Stein ausgezogen wird, so folgt hieraus, daß sie ein basisch salzsaures Eisenoxyd mit chemisch gebundenem Wasser seyn müsse.

Aber 2,905 Th. Salzsäure geben das basische Salz mit 11,19 Th. rothem Eisenoxyd. Wir wollen also diese von den gefundenen 35,48 The. Eisenoxyds abziehen, es bleiben dann 24,29 The. für's Silicat übrig, welche 21,81 The. Eisenoxyduls entsprechen.

Das Silicat ist dann zusammengesetzt aus:

Kieselerde	35,85.
Eisenoxydul	21,81.]
Manganoxydul	21,14.

Der Sauerstoff des letzteren ist 4,65, und der Sauerstoff des Eisenoxyduls ist 4,9; mithin ihr Sauerstoff im Stein gleich, indem der Unterschied bloß entweder von einer Unvollkommenheit im Versuche, oder von einem Antheil fremden eingemischtem Eisenoxyds, herrühren kann; zumal da es sehr wenige Mineralien giebt, welche nicht mit Eisenoxyd von ein halb bis

zu ein ganzes Procent und darüber, vermischt sind. — Der Sauerstoff der Kieselerde ist 17,975; aber $4,65 \times 4 = 18,6$, woraus wieder folgt: daß die Kieselerde den doppelten Sauerstoff der Base, mit welcher sie vereinigt ist, enthält.

Das Resultat der Analyse wird also:

Kieselerde	35,850.
Eisenoxydul	21,810.
Manganoxydul	21,140.
Basisch salzsaures Eisenoxyd	14,095.
Kalkerde	1,310.
Wasser und Verlust	5,895.
	<hr/>
	100,000.

Es wird wohl aufer Zweifel seyn, daß dieses Wasser dem basischen Eisensalz gehört, und es muß eben so viel Sauerstoff als das darin enthaltene Eisenoxyd, oder, welches dasselbe ist, das Wasser muß 4 Proc. vom Gewicht des Steins betragen.

Die Formel für den eigentlichen Theil des untersuchten Minerals ist also $mg S^2 + FS^2$. Es enthält dieselben Basen, und in denselben relativen Verhältnissen, als der Tantálit. Was das in der ersten Analyse gefundene halbe Proc. Thonerde betrifft, so ist es ohne Zweifel bloß mechanisch beigemengt, eben so wie die, im letzteren Versuche vorkommende Kalkerde, von eingesprengtem Kalkspath, welcher sich nicht mechanisch abscheiden liefs, und dessen Kohlensäure einen Theil des Verlusts ausmachte, herrührt.

A n a l y s e
 des
 S t i l p i t s
 (*Stilb. dodecaëdre lamelliforme, Haüy*)
 aus
 Rödefjordshamn auf Island;
 von
 W. H i s i n g e r.

Da der Stilbit schon längst von den Herren *Meyer* und *Vauquelin* untersucht worden, deren Resultate einigermaßen übereinstimmen, so war bloß noch zu untersuchen übrig, in wiefern sein Gehalt von Alkali, zur Zeit dieser Analysen, übersehen werden konnte.

Zu diesem Endzweck wurden 5 Grammen feingeriebener Stilbit von reinen Krystallen acht Stunden in Salzsäure gekocht. Die unaufgelöste Kieselerde gab beim Schmelzen mit Natron vor dem Löthrohr ein klares Glas, und wog, geglüht, 2,90 Gr.

Die Auflösung, schwarz gelblich von Farbe, wurde mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, der weiße Niederschlag nach Abwaschen und Kochen, mit Ausnahme einer kleinen Portion grauen Pulvers, welches nach Abwaschen und Glühen 0,35 Gr. wog, in einer Lauge von ätzendem Kali aufgelöst. Bey Untersuchung vor dem Löthrohr und mit Schwefelsäure fand es sich, daß er aus 0,02 Gr. Thonerde und 0,01 Gr. Kalkerde, mit Spuren von Eisen und Manganoxyd, zusammengesetzt war.

Die Thonerde wurde aus der Kalilauge mit salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen, die Flüssigkeit erwärmt, und der abgeseihete Bodensatz mit schwachem Essig gewaschen und gereinigt. Die Thonerde wog, nach hülänglichem Glühen, 0,785 Gr.

Aus der Auflösung in Salzsäure wurden 0,45 Gr. geglühet, reine Kalkerde mit sauerklee-saurem Ammoniak abgeschieden. Die übriggebliebene Salzauflösung wurde zur Trockne abgedampft, das Salz in einem Platinatiegel abgeraucht und endlich geglühet, wornach keine Spur irgend eines Alkali übrig blieb.

5 Gr. Stilbit, in kleineren Bruchstücken, während einer halben Stunde geglühet, verloren 0,82 Gr.

Die Bestandtheile sind nach dieser Analyse:

	in hundert Theilen	
Kieselerde	2,900.	58.
Thonerde	0,805.	16,10.
Kalkerde	0,460.	9,20.
Spuren von Eisen und Mangan. Flüchtige Theile	0,800	16,40.
	<hr/> 4,985 Gr.	<hr/> 99,70.

Was die chemische Constitution des Fossils be-

trifft, so stimmt dieses Resultat mit dem von *Vauquelin*, im Journal des Mines No. 39. S. 164, nicht ganz überein; denn dieses Resultat giebt die Formel des Stilpits, nach der Berechnung von *Berzelius*, zu $CS^3 + AS^2 + 8Aq$; an.

In der hier angeführten Analyse halten 16,1 Th. Thonerde, 7,5 The. Sauerstoff und 9,2 The. Kalkerde, 2,5 The. Sauerstoff; die Thonerde hat also dreimal den Sauerstoff der Kalkerde, denn $2,5 \times 3 = 7,5$. 58 The. Kieselerde enthalten 29 The. Sauerstoff und 16,4 The. Wasser haben 14,5 The. Sauerstoff. Hieraus folgt also, daß die Kieselerde 12 und das Wasser 6 Mal den Sauerstoff der Kalkerde enthält. Die Zusammensetzung des hier untersuchten Stilpits läßt sich also mit $CS^3 + 3AS^3 + 6Aq$ ausdrücken, welche Formel mit den Verhältnissen, worin sowohl die Kieselerde als die Thonerde sich vorzugsweise mit anderen Körpern vereinigen, übereinstimmend zu seyn scheint; denn wenn das Wasser vom angeführten Stilbit weggenommen, und die Kalkerde mit Kali vertauscht wird, so hat man Feldspath; werden $2AS + 2Aq$ weggenommen, so entsteht Mehlzeolith u. s. w.

Es ist hieraus wahrscheinlich, daß mehrere der Fossilien, welche bisher unter dem gemeinschaftlichen Namen Stilbit angeführt wurden, in der Zukunft als verschiedene Doppelsilicate von Kalkerde mit Thonerde angesehen werden können.

Vermischte chemische
B e m e r k u n g e n

v o m

Bergrath Döbereiner.

(Aus einem Briefe an den Herausgeber.)

Jena d. 8. Jun. 1818.

Gönne mir, mein Freund! die erste gute heitere Stunde nach einer bestandenen harten Krankheit Dir und den Lesern Deines Journals schreibend widmen zu dürfen.

Von vielen meiner neuesten Arbeiten, wovon die Resultate zum Theil in *Gilbert's Annalen*, in *Trommsdorff's Journal* und in *Oken's Isis* mitgetheilt sind, habe ich noch nähern Bericht in Deinem Journale zu erstatten. Ich will diesen heute, jedoch in möglichst gedrängter Kürze, geben.

I. In einem der von mir redigirten Hefte Deines Journals theilte ich einige Versuche über die Zusammensetzung der Oxalsäure *) mit. Die durch diesel-

*) Ich bediene mich des Wortes Oxalsäure statt Sauerklee-säure darum, damit die Ausländer es leicht verstehen. *Gay-Lussac* hat *Weinsäure*, durch „Acide acetique“ über-

ben erhaltenen Resultate und die Sättigungscapacität dieser Säure bestimmten mich, dieselbe als eine Zusammensetzung von 1 Verhältniß = 20,7 Kohlensäure und 1 Verh. = 13,2 Kohlenoxyd zu betrachten. Diese meine Ansicht wurde getadelt und bezweifelt, und zwar von Männern, von denen man vielmehr eine ernste Prüfung derselben hätte erwarten sollen *). Ich wurde indessen dadurch bestimmt, den Gegenstand selbst aufs Neue in Untersuchung zu ziehen, und entweder auf analytischem oder synthetischem Wege noch andere Beweise für die Wahrheit meiner Ansicht zu gewinnen. Die bereits gewonnene wissenschaftliche Kenntniß von dem genannten Gegenstande war so vollkommen, daß ich mich in meinem Unternehmen von reinen Vernunftschlüssen konnte leiten lassen. Ich hatte mich nämlich auf experimentalen Wege überzeugt, daß in der Oxalsäure keine Spur von Hydrogen sondern bloß Carbon und Oxygen vorhanden und wußte, daß dieselbe nicht rein, sondern nur in einem, wenigstens mit 1 Verh. Wasser verbundenem Zustande darzustellen sey. Dieses Wasser schien mir die Bedingung ihres Bestehens zu enthalten, und ich schloß daher, daß die Oxalsäure entweder in ihre Elemente oder in die von mir angenommene näheren Bestandtheile (Kohlensäure und Kohlenoxyd) zerfallen müsse, wenn ihr dieses entzogen würde. Indem ich

setzt, weil er wahrscheinlich an Weinessig dachte, und ist durch dieses Mißverständnis zu einem übereilten Urtheil veranlaßt worden.

*) Nur Hr. Dr. Brandes in Erfurt hat dieselbe geprüft und sich von ihrer Wahrheit überzeugt.

nachdachte, welche Substanz oder Kraft diese Entwässerung zu bewirken fähig seyn möchte, bot sich mir das Vitriolöl dar, eine Substanz, von der man weiß, daß sie das Wasser mächtig anzieht. Der erste Versuch also, welcher durch diese Vorstellung veranlaßt wurde, war, daß ich mit verwitterter Oxalsäure rauchendes Vitriolöl in Berührung setzte; und der Erfolg dieses einfachen Unternehmens entsprach ganz meiner Erwartung, die Oxalsäure verschwand nämlich nach und nach *unter tumultuarischer Gasentwicklung* und das Vitriolöl blieb minder rauchend, übrigens unverändert und *oxalsäurefrey* zurück. Dieser letzte Zustand wurde durch sein indifferentes Verhalten gegen eine Auflösung von Gyps im Wasser erkannt. Um die Beschaffenheit und Menge der elastischen Flüssigkeit, in welche die Oxalsäure durch das Vitriolöl aufgelöst wird, kennen zu lernen, wurden 5 Gran verwitterter, durch künstliche Wärme ausgetrockneter, also nur mit 1 Verhältniß Wasser verbundener Oxalsäure, in einem hydrargyre-pneumatischen Apparat, der so eingerichtet war, daß man mittelst Quecksilber alle elastische Flüssigkeit aus der Gasentwicklungsflasche in die graduirte Glocke überführen konnte, mit 200 Gran rauchenden Vitriolöls in Berührung gesetzt. Es erfolgte wieder wie im ersten Versuche eine sehr rasche Entwicklung von elastischer Flüssigkeit, deren Totalmenge nach beendigtem Prozesse 11,9 Kubikzolle (1 Kubikzoll \equiv dem Raume von 288 Gran destillirten Wassers) mit Einschluss von 2,5 Kubikzoll atmosphärischer Luft, welche in der Gasentbindungsflasche enthalten war, und nach Abzug derselben also $11,9 - 2,5 = 9,4$ Kubikz. betrug. Von dieser elastischen Flüssigkeit, welche vollkommen farblos war, absor-

birte eine Auflösung von Ammonia im Wasser genau 4,7 Kubikzolle und der Rest von 7,2 Kubikz. mußte dabei nach Abzug der 2,5 Kubz. atmosphärischer Luft, noch eine gleiche Menge d. h. $7,2 - 2,5 = 4,7$ Kub. Z. eines andern Gases, welches sich neben dem von der Ammonia absorbirten aus der Oxalsäure entwickelte, enthalten. Um die Natur dieses andern Gases zu erforschen, wurde der achte Theil $= 0,90$ Kubikz. desselben in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Verpuffungsröhre gegeben; mit der Hälfte seines Volums $= 0,45$ Kubikz. Oxygengas vermischt und in das Gemisch ein starker electricischer Funken geleitet: dieser entzündete das Gasgemisch, unter Entwicklung eines sanften blauen Lichtes, mit schwacher Verpuffung und veranlaßte eine Verminderung desselben von 0,29 Kubikz., so daß also die Volummenge des Gemisches von $(0,90 + 0,45 =) 1,35$ Kubikz. auf 1,06 Kubikz. zurückgebracht wurde. Diese geringe Verminderung des Gasraums und die bei der Entzündung desselben sichtbar gewordene blaue Flamme, dann der Umstand, daß sich mir nach der Verpuffung kein Hauch von Wasser in der Verbrennungsröhre sichtbar machte, kündigten mir an, daß das in Untersuchung genommene Gas Kohlenoxydgas sey, was sich dadurch bestätigte, daß tropfbarflüssige Ammonia, welche ich in das verbrannte Gasgemisch aufsteigen ließ, von diesem 0,59 Kubikz. absorbirte und daß der Rest desselben, welcher 0,47 Kubikz. betrug, sich bei fortgesetzter eudiometrischen Untersuchung als ein Gemisch von 0,25 Kubikz. Azotgas und 0,22 Kubikz. Oxygengas erwies. Da die Volummenge der aus Kohlenoxydgas und Oxygen gebildeten Kohlensäure gleich ist der Raummenge des Kohlenoxydgases selbst und da

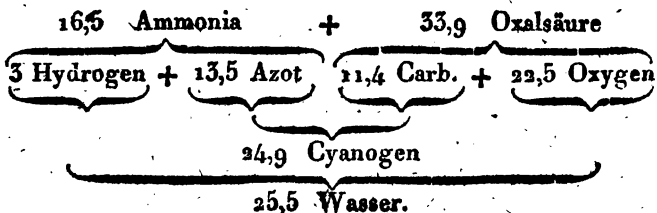
8 \times 0,59 = 4,72 Kubikz., so sieht man, daß das von der ersten Behandlung der aus Oxalsäure gebildeten elastischen Flüssigkeit mit Ammonia zurückgebliebene Gas 4,7 Kubikz. Kohlenoxydgas enthielt. Da endlich das Gas, welches in beiden Fällen von Ammonia absorbiert worden, sich wie Kohlensäure verhielt, 4,7 Kubikz. derselben aber 2,43 Gran und eine gleiche Raummenge Kohlenoxydgas 1,56 Gran, beide zusammen also 3,99 Gran wiegen, und die Gewichtsmenge der Oxalsäuremasse in den zum Versuch verwendeten 5 Gran Oxalsäure genau eben so viel d. h. 3,99 Gran beträgt, so ist es klar, 1) daß die Oxalsäure aus gleichen stöchiometrischen Antheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd zusammengesetzt ist, und 2) daß sie keine Spur Hydrogen enthält. Wäre letzteres in ihr vorhanden, so müßte sich bei Einwirkung des Vitriolöls entweder schwefelige Säure bilden, oder es müßten, wenn dasselbe Oxygen aus der Oxalsäure selbst aufnähme, um Wasser zu bilden, Kohlensäure- und Kohlenoxydgas in einem andern Verhältnisse auftreten, als wirklich geschieht *). Hier kann man sagen: ein höchst einfacher Versuch gab ein höchst wichtiges Resultat — ein Resultat, welches abermals meine Ansicht von der chemischen Constitution der organischen Substanzen, nach welcher diese salzartige Zusammen-

*) Da die französischen Chemiker in der oft genannten Säure 2,74 Procent Hydrogen gefunden haben wollen, dieser Angabe aber offenbar ein Irrthum zum Grunde liegt größer als der, den ich in dem Resultate ihrer Versuche über das Verhältniß der Producte der Gährung entdeckt habe, so will ich auf ihre Arbeiten über stöchiometrische Phytochemie nicht besonders aufmerksam machen.

setzungen einfacher Verbindungen des Carbons mit Oxygen, Hydrogen oder Azot in verschiedenen aber bestimmten Verhältnissen sind, rechtfertigen.

Nach jenen Versuchen blieb mir übrig, auch das Verhalten der an Salzbasen gebundenen Oxalsäure gegen Vitriolöl zu prüfen. Das saure Oxalat der Potassia, welches zuerst in Untersuchung genommen wurde, gab mit rauchendem Vitriolöl behandelt, dieselben Erscheinungen wie die Oxalsäure. 7 Gran dieses Salzes, in welchen 4,238 Gr. Oxalsäuremasse enthalten sind, gaben 10 Kubikz. elastischer Flüssigkeit, welche aus 5 Kubikz. = 2,5875 Gran Kohlensäure - und 5 Kubikz. = 1,6500 Gran Kohlenoxydgas bestanden. Da $2,5875 + 1,6500 = 4,2375$: so traten diese Gase auch hier in einem Verhältnisse auf, welches genau dem Gewichte der der Zerlegung unterworfenen Säure entspricht.

Eben so wie das genannte saure Oxalat verhielten sich die neutralen Oxalate der Potassia, der Sodä, der Calcia und der Ammonia: alle entliessen die Oxalsäure als Kohlensäure - und Kohlenoxydgas und gaben ihre Base an das Vitriolöl ab. Von der oxalsauren Ammonia erwartete ich einen andern Erfolg, nämlich Bildung von Wasser und Blausäurestoff, wozu sie alle Bedingungen enthält, wie aus nachstehendem hervorgeht;



Diese Thatsachen beweisen, daß das Bestehen der Oxalsäure bedingt ist durch solche Oxyde, welche basisch sind oder die Function einer Base übernehmen können. Das Vitriolöl selbst erleidet in seiner Grundmischung keine Veränderung, sondern es nimmt nur die Basen der oxalsauren Verbindungen auf. Diese Wirkung, den Oxalaten die Base zu entziehen, kommt aber nicht dem Schwefelsäurehydrat des Vitriolöls, sondern der wasserfreien Schwefelsäure, welche in diesem enthalten ist, zu; denn englische Schwefelsäure oder Vitriolöl, welches nicht mit reiner wasserleerer Säure begabt ist, vermag nicht die Oxalsäure zum Zerfallen zu bestimmen. Ich bitte, diesen Umstand wohl zu beachten, wenn man meine Versuche wiederholen will.

Die Weinsteinssäure und Citronensäure, welche der Oxalsäure darin ähnlich sind, daß sie mit Calcia schwer auflösliche Verbindungen bilden, und nicht selten mit letzterer gleichzeitig in gewissen Pflanzkörpern vorkommen, unterscheiden sich von dieser darin, daß sie weder in ihrem freien noch in ihrem mit Basen verbundenen Zustande bei der gewöhnlichen Temperatur Gas ausgeben, wenn sie mit Vitriolöl in Berührung kommen, und man kann sich daher dieser mächtigen Säure bedienen, um nicht nur die Oxalsäure zu entdecken, und die Menge derselben genauer als auf irgend eine andere Art zu bestimmen, sondern sie auch, wenn man ihre Gegenwart vermuthet, sicher zu erkennen und von jenen zu unterscheiden.

Ich hatte früher noch eine andere Reihe von Versuchen über die Oxalsäure begonnen, aber andere Arbeiten brachten mich wieder von dem Unternehmen ab. Ich will indessen hier die Resultate derjenigen

Versuche, welche genau durchgeführt wurden, mittheilen, um dadurch vielleicht andere zum fortgesetzten Forschen hierüber zu veranlassen.

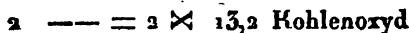
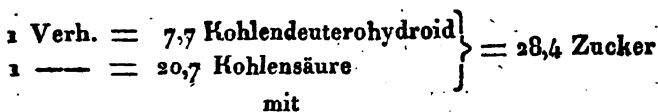
Bringt man Chlorine in einem gleichen Volum Wasser aufgelöst mit krystallisirter Oxalsäure in Berührung, so wird letztere in Kohlensäure und erstere in Salzsäure verwandelt. Die Menge der Kohlensäure beträgt dem Volum nach genau doppelt so viel als die der Chlorine.

Wird wasserfreie Chlorine mit verwitterter Oxalsäure in Berührung gesetzt, so wird erstere von letzterer nach und nach absorbirt; es entsteht keine Kohlensäure, aber eine weiße salzartige Substanz, welche wahrscheinlich aus 1 Verh. Phosphorsäure, 1 Verh. Kohlensäure und 1 Verh. Wasser zusammengesetzt ist, und erst in Salzsäure und Kohlensäure zerfällt, wenn Wasser auf sie einwirkt.

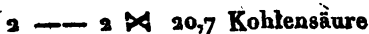
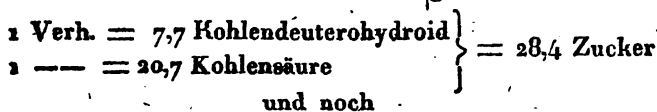
Wird 1 Verh. = 50,9 krystallisirter (mit 2 Antheilen = 2 \times 8,5 Wasser verbundener) Oxalsäure in Wasser aufgelöst und mit Manganhyperoxyd in Contact gebracht, so nimmt sie aus letzterem 0,5 Verh. = 3,75 Oxygen auf; giebt 1 Verh. = 20,7 Kohlensäure aus, und bildet gleichzeitig 0,5 Verh. oxalsaures Mangan. Wird sie in ihrem aufgelösten Zustande nachher mit Manganhyperoxyd auch noch mit etwa 1 Verh. = 46 Vitriolöl vermischt, so löst sie sich auf Kosten des Oxygens des Manganhyperoxyds ganz in 2 Verh. = 2 \times 20,7 Kohlensäure auf und im Rückstande findet sich 1 Verh. schwefelsaures Mangan. Wendet man im letzteren Falle statt der freien Oxalsäure ein, selbst im Wasser unauflösliches Oxalsalz z. B. oxalsaure Calcia und 2 oder 3 Verhältnisse Vitriolöl an, so wird auch hier aus jedem Verhältnisse der ge-

bundenen Oxalsäure ein doppeltes Verh. von Kohlen- säure erzeugt, und man kann daher ebenfalls dieses Verfahren anwenden, um die Oxalsäure zu entdecken, und die Menge derselben zu bestimmen. Setzt man die Oxalsalze selbst in ihrem mit organischen Substan- zen verbundenen Zustande, z. B. mit Wasser extrahir- te Rhabarberwurzel, welche oxalsaure Calcia enthält, mit Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Wasser in Berührung, so wird alle Oxalsäure in Kohlen- säure auf- gelöst, und es läßt sich dann aus der Menge der letz- teren die Quantität der ersteren leichter und schnel- ler durch Berechnung finden, als durch das künstlich- ste und weitläufigste analytische Verfahren möglich ist. 1 Gran Oxalsäuremasse giebt 2,35 Rheinh. duodecimal Kubikz. Kohlen- säuregas.

Nachdem ich nun durch diese und die früher schon mitgetheilten Versuche bewiesen habe, daß Oxalsäure und Zucker salzartige Zusammensetzungen sind, so bleibt mir noch übrig, dieses auch für die übrigen Pflanzenstoffe darzuthun. Ich habe bereits mit mehreren derselben zerlegende Versuche begonnen, und einige dadurch erhaltene Resultate führen zu ganz besondern, paradoxen Ansichten von der chemischen Constitution der Pflanzenstoffe, die aber, wenn man sie verfolgt, zur Begründung einer wissenschaftlichen Kenntnifs von der chemischen Metamorphose der letz- teren beitragen können. So zeigt sich z. B. die Ci- tronensäure aus 2 Verh. Hydrogen, 4 Verh. Carbon und 4 Verh. Oxygen zusammengesetzt, und sie kann, wenn man bei näherer Bestimmung dieser Verhältni- se die Zahl ihres stöchiometrischen Werthes = 54,8 zum Grunde legt, betrachtet werden als eine Verbind- ung von



Empfängt diese Säure noch 2 Verh. ($2 \times 7,5$) Oxygen, so tritt sie als Weinsteinsäure auf, deren stöchiometrischer Werth $5,4,8 + 15 = 69,8$ ist und die sich dann als eine Zusammensetzung von



offenbart.

Nehmen wir aus der Citronensäure die 2 Verhältnisse Kohlenoxyd und aus der Weinsteinsäure die 2 Verh. Kohlensäure weg oder geben wir der letzteren noch 2 Verh. Kohlendeterohydroid, so entsteht *Zucker*, eine Verbindung

von 1 oder vielmehr 3 Verh. Kohlendeterohydroid mit



Alle diese Verwandlungen finden statt in der Weintraube. Lassen wir den entstandenen flüchtigen Zucker mit dem gleichzeitig mit ihm gebildeten, aus Kohlenazot und Kohlenhydroid bestehenden *Ferment* in Berührung, so zerfällt er wieder in

2 Verhältnisse Kohlensäure und

1 — Alkohol bestehend aus

3 Verh. Kohlendeterohydroid und

1 — Kohlensäure,

eine Zusammensetzung, welche den Gegensatz der Weinsteinsäure bildet.

Bleibt der gebildete Alkohol mit vielem Wasser vermischt und Ferment in Berührung, so verwandelt er sich in *Essigsäure*, zusammengesetzt aus

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ Verh. Essigbase} = \left\{ \begin{array}{l} 3 \times 5,7 = 17,1 \text{ Carbon} \\ 3 \times 1 = 3,0 \text{ Hydrogen} \\ \text{und} \qquad \qquad \qquad 7,5 \text{ Oxygen} \end{array} \right. \\
 1 \longrightarrow \text{Kohlensäure} = \frac{\dots 20,7}{48,3}
 \end{array}$$

dadurch, daß er 4. Verhältnisse Oxygen aufnimmt, und 3 derselben mit Hydrogen begabt als Wasser zurückgibt, und nur eines behält, um das durch diese partielle Dehydrogenation gebildete oelbildende Gas *verdichtet*, und mit Kohlensäure *verbunden* zu erhalten.

Wird die Essigsäure im dunstförmigen Zustande mit metallischem, auf Kosten des Oxygens der Luft allmählig sich oxydirenden Bley lange Zeit in Berührung erhalten, oder mit Oxyden verbunden, und dann der Wirkung des Feuers ausgesetzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine aetherartige Substanz, welche die Essigbase darstellt. Zur Entdeckung derselben führte mich die Bemerkung, daß die Essigsäure und der kohlensäuerliche Kalk gleiche äquivalente Zahlen behaupten und der daraus gezogene Schluss, daß beide auch in ihrer chemischen Constitution gleich seyn müßten, wie ich dieses in einem Schreiben an Herrn Prof. *Gilbert* (s. dessen *Annalen* J. 1817. St. 13. S. 437) - angezeigt habe.

Oder

Wird 1 Verh. $\equiv 85,2$ Zucker direct mit 2 Verh. $\equiv 2 \times 5,7$ Kohlenstoff verbunden, dadurch, daß man ihn einer hohen Temperatur aussetzt, wodurch aus einem Theil seines Hydrogens und Oxygens Wasser gebildet, und somit dem noch unzersetzten Zucker freier

Kohlenstoff im Augenblicke seines Hervorgehens erreicht wird, so entsteht ebenfalls Essigsäure. Empfängt er nur eine kleine Quantität Carbon, so geht er in eine dem Gummi ähnliche Substanz über, und würde wie das Amylum durch schwaches Rösten reines Gummi werden, wenn er nicht schmelzbar wäre. Phosphorkalk bewirkt jedoch diese Umwandlung vollständig.

Behandelt man den Zucker mit Vitriolöl, so zerfällt er in 6 Verh. Kohle und 6 Verh. Wasser. Ob er durch Verbindung mit 2 Verh. einer kohlenstofffähigen Base, z. B. Kalk und nachherige Behandlung im Feuer Alkohol liefert, welches eigentlich geschehen müßte, weiß ich noch nicht.

Wird 1 Verh. = 43,8 Alkohol mit 1 Verh. wasserfreier Schwefelsäure, oder 4 Verh. Schwefelsäurehydrat behandelt, so gehen die 2 Verhältnisse Oxygen seiner Kohlensäure mit 2 Verh. Hydrogen seines Kohlendeterohydroids zu 2 Verh. Wasser und das frei gewordene 1 Verh. Carbon der Kohlensäure mit dem noch mit 4 Verh. Hydrogen begabten 3 Verh. Carbon zu 4 Verh. oelbildenden Gas zusammen.

Wäre es möglich, dem Zucker durch irgend eine Behandlung 3 Verh. seines Hydrogens und 3 Verh. seines Oxygens zu entziehen, und ihn dadurch in eine Verbindung von

3 Verh. = 3 \times 6,7 = 20,1 Kohlenprotohydroid

3 — mit = 3 \times 13,2 = 39,6 Kohlenoxyd

zu verwandeln, so wäre das Resultat *Gallussäure*, deren stöchiometrischer Werth der des Zuckers minus 3 Hydrogen und 22,5 Oxygen, also = 59,7 ist. Ob vielleicht Schwefelsäure unter bestimmten Umständen

diese Umwandlung bewirke, muß noch untersucht werden.

Die Verwandlung des Zuckers in Aepfelsäure und Oxalsäure durch Behandlung desselben mit Salpetersäure beruht 1) auf der partiellen oder totalen Dehydrogenation seiner Grundlage, und im letztern Falle 2) auf der gleichzeitigen ganzen und halben Säuerung des in Freiheit gesetzten Carbons durch die vollkommene und unvollkommene Salpetersäure, welche letztere durch Reaction des in diesem Prozesse gebildet werdenden Salpetergas und der vorhandenen vollkommenen Salpetersäure hervorgeht. Nur dadurch, daß man ganz- und halboxydirtes Carbon (Kohlensäure und Kohlenoxyd) gleichzeitig in einer Flüssigkeit auftreten läßt, wie dieses hier geschieht, ist die Bildung der Oxalsäure möglich. Sind beide einmal in den gasförmigen Zustand übergegangen, dann vereinigen sie sich nicht mehr, man mag sie allein, oder mit Wasser, mit einer Säure, oder mit einer noch Säuerung vertragenden Base, im beleuchteten oder gefinsterten Raume, in hoher oder niederer Temperatur etc. in Berührung erhalten.

Hiermit glaube ich dargethan zu haben, daß durch rein chemische und noch mehr durch organisch chemische Metamorphose irgend eines aus Kohlenhydroid und Kohlensäure zusammengesetzten Körpers, z. B. des Zuckers, eine große Zahl neuer Substanzen gebildet werden kann; daß eine weit fortgesetzte Umwandlung desselben nur auf der Aenderung des Verhältnisses seiner nahen oder entfernten Bestandtheile beruhe, und daß endlich diese sich stets nach bestimmten oder stöchiometrischen Verhältnissen ordnen, nach Verhältnissen, welche wie der chemische Werth der

Producte, berechnet und in Zahlen ausgedrückt werden können *).

Woher das Kali (Potassia) komme, welches die Oxal- und Weinsteinsäure in den meisten Fällen begleitet und fast in allen Pflanzen des festen Landes vorhanden ist, ob aus der Erde oder durch organisch chemische Prozesse erzeugt, läßt sich bis jetzt nicht entscheiden. In der Erde ist es freilich in viel grösserer Menge vorhanden, als in der Asche aller Pflanzen, welche in millionen Jahren wachsen; aber man sollte doch glauben, daß wenigstens die Erdenrinde, auf welcher die Vegetation statt findet, einmal durch fortdauerndes Wachsthum der Pflanzen, durch Regen u. s. w. erschöpft werden müßte. Geschähe dieses, so möchte wohl der Dünger allein es nicht in solcher Menge reichen können, wie man es mehrere Jahre nach einander in der Traube, im Weinstock selbst, in den Stengeln des Tobaks, im Kartoffelkraut u. s. w. antrifft, und man müßte in diesem Falle annehmen,

*) Da in unserer Pflanzenchemie noch so viele Dunkelheit herrscht: so ist es wohl leicht, jeder neuen darauf sich beziehenden Ansicht Schwierigkeiten entgegenzusetzen. Gewiss aber wird niemand im Ernste behaupten wollen, daß während die unorganischen Massen nach so festen Gesetzen gebildet sind, in den organischen mindere Gesetzmäßigkeit der chemischen Zusammensetzung obwalte. Was daher mehr Einheit in die bis jetzt noch so verworrene Betrachtung bringt, muß uns im höchsten Grade willkommen seyn, und hier ist ganz der Ort, den Gegner, der bloß mit Einwendungen kommt, aufzufordern, etwas Besseres zu geben, wenn er es vermag.

Der Herausgeber.

dafs es ebenfalls zu den Producten der Vegetation gehöre. Unwahrscheinlich ist dieses schon darum nicht, weil die Erfahrung lehrt, dafs diejenigen Pflanzen, welche das meiste Kali geben, solche sind, die in sich neben sauren Stoffen noch viel organisch basische Substanzen z. B. Kleber oder Eyweifs, Ferment u. s. w. enthalten. Der höheren Chemie kömmt es zu, nachzuforschen, ob solche Substanzen etwa durch gröfsere Verdichtung oder innigere wechselseitige Durchdringung ihrer Bestandtheile, welche ja auch bei unorganischen Körpern z. B. bei den antimonsauren Salzen durch Erhitzung dieser statt findet, in Kali sich verwandeln können. Eine Verbindung von 1 Verh. oder 16,5 Ammonia mit 3 Verh. oder $3 \times 6,7 = 20,1$ oelbildenden Stoffes (Kohlenprotohydroid) behauptet eine Zahl ($16,5 + 20,1 = 36,6$), welche der dem Potassium zukommenden fast gleich ist, so wie auch eine Verbindung von 1 Verh. = 24,9 Cyanogen mit 3 Verh. = 20,1 Kohlenprotohydroid die Zahl der Potassia = 45 einnimmt. Solche und ähnliche Schlüsse und Rechnungen müssen uns beim Forschen über den genannten Gegenstand leiten.

Dafs auch die Bestandtheile der Mineralwässer, wenigstens derjenigen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen zu einander stehen, ist bereits von meinem verehrten Freunde H^{rn}. Hofrath Wurzer in *Gilbert's Annalen* J. 1817. St. 7. S. 331 angezeigt worden. Ich entdeckte diese wichtige Thatsache zuerst bei der Untersuchung des Schwefelwassers in Berka bei Weimar und dann bei der Prüfung der Jenaischen Brunnenwasser auf ihren Gehalt an gasigen und holzigen Stoffen.

Das erste, welches ich mehrere Male untersuchte (zum Theil darum mehrere Male, weil ein berühmter Chemiker in meiner Nachbarschaft, der mir vor 6 Jahren nicht sehr gewogen war, jetzt aber mein sehr warmer Freund ist, meine erste Untersuchung verdächtig fand, die er indess nachher selbst prüfend bestätigte) gab mir bei der pneumatisch chemischen Behandlung immer 2 Volumtheile Schwefelhydrogengas und 1 Volumtheil Kohlensäuregas, oder vielmehr, da ich das erste Gas durch essigsäures Bleioxyd und letzteres durch Kalkwasser verdichtete, 2 Verhältnisse Schwefelblei und 1 Verhältniß kohlensäuren Kalk und ich glaubte, in diesem electrochemischen Verhältnisse der Wasserelemente beider Gase die Bedingung zur Bildung des Schwefelschlammes, wörtüber ich früher schon meine Beobachtungen mitgetheilt habe, suchen zu dürfen. Um diese Vorstellung zu prüfen, untersuchte ich den Schwefelschlamm jenes Wassers, in der Absicht, zu erfahren, ob derselbe Schwefelalkohol enthalte. Diesen fand ich aber nicht, doch erinnerte mich das Verhältniß seiner Mischung daran, daß er vielmehr selbst die Bedingung zur Entstehung des Schwefelwasserstoffgases und der Kohlensäure in dem aufgefundenen Verhältnisse enthalten könne, indem er aus 2 Verhältnissen Schwefel und 1 Verh. Carbon zusammengesetzt ist, und, wie *Berselius* beobachtet hat, das Vermögen besitzt, unter Mitwirkung alkalischer Thätigkeiten das Wasser zu zersetzen, die Elemente desselben anzuziehen, sich dadurch zu säuern und in 2 Volumtheile Hydrothionsäure - und 1 Volum Kohlensäuregas zu zerfallen. Bei nachheriger Forschung über die Entstehung oder den Ursprung jenes Schwefel-

felwassers, wozu der *allwehrte Großherzog von Weimar* selbst veranlafte, fand ich, daß dasselbe gebildet wird aus einem kohlen säurehaltigen Gypswasser, während dieses durch einen moorigen Boden sickert. Da nun dieser sehr hydrogenirte Kohle enthält, so wird höchst wahrscheinlich die Schwefelsäure des Gypses durch das Hydrogen der letztern desoxydirt, und hierauf in diesem Zustande mit dehydrogenirter Kohle begabt, und so in Schwefelalkohol umgeschaffen, welcher zuletzt und vielleicht schon im Augenblicke seines Entstehens durch die Elemente des Wassers gesäuert, und dadurch in Hydrothionsäure und Kohlen säure verwandelt wird. Ich glaube, daß diese Vorstellung von der Ursache des Erscheinens dieser beiden Säuren in so bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen und der Entstehung aller Schwefelwasser, die wahre sey. Mehrere andere dieser, von anderen Chemikern untersuchten, Wasser enthalten ebenfalls beide Säuren in dem angegebenen Verhältnisse, und wenn dieses in einigen anders gefunden wird, wenn sich z. B. ein größeres Verhältniß von Kohlen säure darstellt, so darf man annehmen, daß entweder das Gypswasser, woraus das Schwefelwasser entsteht, sehr kohlen säurereich, oder letzteres am Ausflusse von einem Säuerling der Nachbarschaft begleitet sey. Möchten diejenigen vortrefflichen Chemiker Deutschlands (*Wurzer, Trommsdorff, Stromeyer* u. s. w.), welche so musterhafte Untersuchungen von Schwefelwassern geliefert haben, das hier Gesagte und Angedeutete prüfen, und ihre Erfahrungen; welche die Resultate einer solchen Prüfung geben, zur öffentlichen Kunde bringen, damit man erfahre, ob die hier mitgetheilten Ansichten überall, oder nur an einigen Brunnen, der Wahrheit entsprechen.

Ich will bei dieser Gelegenheit ein neues sehr einfaches Verfahren, die Menge des Schwefelhydrogens in den Schwefelwassern mit Sicherheit und ohne Hilfe des pneumatischen Apparats zu bestimmen, anzeigen. Es besteht darin, daß man das zu untersuchende Schwefelwasser nach und nach so lange mit einer Auflösung von schwefelsaurem, salpetersaurem oder salzsaurem Kupferoxyd vermischt, bis aller Geruch des Wassers verschwunden ist, dann der durch entstandenes Schwefelkupfer getrübeten Flüssigkeit etwas Salzsäure zusetzt, um etwa das, durch Reaction im Wasser vorhandener kohlensaurer Alkalien gebildete, kohlensaure Kupferoxyd aufzulösen, und hierauf das gebildete Schwefelkupfer, nachdem es durch Ruhe sich auf dem Boden des Gefäßes gesammelt hat, auf ein Filter bringt, trocknet und wägt. Dasselbe besteht aus 15 Schwefel und 30 Kupfer, und 45 Gran dieser Verbindung entsprechen daher 16 Gran oder 40 Rheinl. D. D. Kubikzollen Schwefelhydrogengas oder 1 Gr. der erstern 0,88 Kubikz. des letztern. Statt der genannten Kupfersalze könnte man auch, wie ich früher vorgeschlagen und gethan habe, ein Bleisalz anwenden, und das Resultat würde wägbarer seyn, weil das Blei eine viel größere Verhältniszahl hat, als das Kupfer, allein das Bleioxyd wird auch von schwefelsauren Salzen, welche in allen Schwefelwassern vorhanden sind, niedergeschlagen, und die Abscheidung des schwefelsauren Bleioxyds von dem gleichzeitig gebildeten Schwefelblei macht sich, wie ich später erfahren habe, schwierig; die Kupfersalze verdienen darum, daß sie nicht von schwefelsauren Salzen niedergeschlagen werden, und weil sie die kleinste Menge Schwefelhydrogens anzeigen, da sie von diesem augenblick-

lich zersetzt werden, den Vorzug. Nur wenn erst das Schwefelhydrogen geschieden ist, kann man ein Bleisalz wirken lassen, um die Menge der Schwefelsäure, welche bekanntlich mit Bleyoxyd einen gewichtreicheren Niederschlag, als mit Baria bildet, zu bestimmen. Wendet man im ersten Falle salpetersaures Kupfer und Salpetersäure, und im letzten salpetersaures Blei an, so kann dasselbe Wasser, wenn es auch Salzsäure enthält, noch dienen, um durch Vermischung mit Silbersalpeter die Menge der letztern anzuzeigen. Da dem Chemiker oft aus der Ferne solche Wasser zur Untersuchung mitgetheilt werden, so ist beim Besitze kleiner Quantitäten derselben dieses, und das in dieser Art fortgesetzte, Verfahren, das Verhältniß der Säuren und Basen im Wasser zu erforschen, besonders geeignet, die Qualität und Quantität derselben sicher und schnell zu erforschen *).

Bei der später vorgenommenen Untersuchung der Jenaischen Brunnwasser auf ihre elastischen Bestandtheile im hydrargyro-pneumatischen Apparat entdeckte ich, daß in allen denselben 2,5 bis 3 Volum Procente reiner Luft enthalten ist, welche bei Behandlung mit Salpetergas, oder Hydrogen und Electricität, stets eine Verminderung von 33 bis 33,5 Proc. erleidet, und 66 Proc. eines Gases zurückläßt, welches sich durch sein indifferentes Verhalten als Azotgas erweist, und daß

*) Der Leser wird von selbst sich hiebei an die neulich mitgetheilte allgemeine Formel zur Analyse der Mineralwasser von *Murray* erinnern. Durch die obigen interessanten Bemerkungen wird das ergänzt, was *Murray* noch unbeachtet gelassen hat.

dieselbe also aus einem Volum Oxygen - und 2 Volumen Azotgas zusammengesetzt ist. Beide Gase bilden aber in diesem Raum-Verhältnisse und in chemischer Verbindung das oxydirte Stickgas, mithin befinden sich selbst die Elemente der atmosphärischen Luft in dem genannten Brunnenwasser in einem stöchiometrischen Verhältnisse. Diese höchst merkwürdige Erscheinung habe ich bei wiederholten Versuchen in meinen Vorlesungen über Stöchiometrie immer unverändert gefunden und sie auch wahrgenommen im destillirten Wasser, welches mit der atmosphärischen Luft in Berührung gestanden hatte. Nur wenn das Wasser einige Zeit mit organischen Substanzen, z. B. Holz, Kork u. dergl. oder auch nur mit einem *kleinen* Antheil atmosphärischer Luft in Berührung war, fand ich jenes Verhältniß der Elemente desselben in ihm gestört und zugleich das Wasser selbst seiner Frischeit, seiner belebenden Reaction und seines Wohlgeschmacks mehr oder weniger beraubt; doch glaube ich nicht, daß der Verlust dieser seiner guten Eigenschaften von dieser Störung des Verhältnisses seiner Luftelemente allein herrühre, es ist mir vielmehr wahrscheinlicher, daß derselbe von andern Umständen z. B. von eingeleiteter Bildung der grünen Materie u. s. w. herbeigeführt sey.

In den letzten vergangenen Osterferien wurde mir von Sr. königl. Hoh. dem Großherzog von Weimar der mir zu meiner Erholung höchst erwünschte Auftrag, das Wasser von 20 verschiedenen Brunnen in und um Weimar chemisch auf seinen Werth für die gewöhnlichen Zwecke des Lebens zu untersuchen. Bei dieser Untersuchung, die ich unter den schönsten und günstigsten Umständen und Verhältnissen in Weimar selbst

ausführte, nahm ich auch Rücksicht auf den Luftelementengehalt eines jeglichen Wassers, was sich mit der pneumatisch-chemischen Bestimmung des Kohlensäuregehalts recht passend vereinigen liefs. Hier fand ich nun zu meiner Verwunderung, dafs das Wasser aller Quellen, welche in der Nähe der Ilm entspringen, und aus Tiefen hervorkommen, erstens sehr reich mit Gyps und kohlensaurem Kalk geschwängert ist, und zweitens die Elemente der Luft, womit ein jedes begabt ist, in Verhältnissen enthält, wie solche in der freyen atmosphärischen Luft sind: ja einige Wasser dieser Quellen gaben eine Luft, in welcher noch weniger Oxygen enthalten war, als in letzterer vorhanden ist; wogegen das Wasser aller derjenigen Quellen, welche höher liegen als jene, und aus den Höhen der beiden Ilmufer entspringen, erstens keinen Gyps oder nur Spuren desselben, und dafür salzsauren Kalk jedoch in nicht bedeutender Menge, und zweitens eine Luft enthält, die wieder in Verhältnissen wie das oxydirte Stickgas zusammengesetzt ist. Das Wasser dieser Quellen ist daher zu jedem Gebrauche besser als das der ersten, und wird darum auch in Weimar schon seit langer Zeit diesem, in welchem nicht einmal Fische leben können, vorgezogen. Nachdem ich diesen auffallenden Unterschied des Brunnenwasser in Weimar entdeckt hatte, war es mir leicht, durch die Untersuchung irgend eines mir gereichten Wassers die Lage und den Stand seiner Quelle, ohne von beiden vorher Kenntniß zu haben, zu bestimmen und anzugeben, so genau, dafs ich mich *nie* irrte.

Einige Zeit vor dieser Untersuchung hatte ich, ebenfalls auf Veranlassung des Durchlauchtigsten Großherzogs von Weimar, welcher so huldvoll die Erfor-

schung der Ursachen auffallender Naturerscheinungen zu begünstigen pflegt, eine ähnliche chemische Analyse zu unternehmen, mit dem Wasser einer auraria piscina d. h. eines Teiches, worin die Forellen nach einiger Zeit ganz goldfarben und roth werden, ausgeführt und gefunden, daß auch in diesem neben kleinen Mengen kohlsauren, salzsauren und schwefelsauren Kalks 1,65 Volumprocente einer Luft enthalten sind, welche, wie die atmosphärische Luft, aus 4 Volumtheilen Azot und 1 Volumtheil Oxygen zusammengesetzt ist. Da das Wasser, worin die Forellen ursprünglich leben, und sich fortpflanzen, 2 bis 2,5 Volumproc. Luft enthält, welche in Verhältnissen wie das oxydirte Stickgas gemischt, und daher zur Unterhaltung des Lebens der Wasserthiere überhaupt höchst geeignet ist, so glaube ich, daß die Ursache der Färbung der Forellen in jenem Wasser bloß im Mangel an Oxygengas liege, und daß diese Veränderung in Folge eines durch diesen Mangel veranlaßten krankhaften Zustandes, oder eines Uebergewichtes vom thierischen Kohlenstoff (azotirten Carbon), welcher in allen farbigen Substanzen der Thiere die Grundlage ist, hervorgehe. Von metallischen Stoffen, z. B. Eisen u. s. w., welche man in jenem Wasser vermutete, konnte ich keine Spur entdecken, und eben so wenig gelang es mir, eine andere Substanz aufzufinden, welche eine Färbung der Forellen zu bewirken fähig wäre; es bleibt also meine Ansicht von der Ursache dieser Erscheinung, die selbst bei *Goethe* viel Beifall fand, die einzige, welche bis jetzt zugelassen werden kann.

Vor anderthalb Jahren nahm ich Gelegenheit, auch im Carlsbader Wasser, welches nach *Klaproth's*

Untersuchung so reich an verschiedenen salzigen Stoffen ist, nach stöchiometrischen Verhältnissen seiner Bestandtheile zu forschen, Die deshalb unternommene Untersuchung dieses Wassers gehört zu denjenigen meiner chemischen Arbeiten, die mir besonderes Vergnügen machten. Ich hatte nämlich zuvor die Resultate der Untersuchung dieses Wassers von unserem verewigten *Klaproth* nach den stöchiometrischen Verhältnissen berechnet, und dadurch gefunden, daß die in 800 Kubikzollen desselben enthaltenen oder vielmehr von *Klaproth* angenommenen Bestandtheile in folgenden Verhältnissen zu einander stehen:

- 1 Verh. = 15,5 Gran Kieselsäure nach *Klaproth* 18 bis 20 Gran
 2 — = 2 X 48,2 = 96,4 Gran kohlensaurer Kalk n. *Kl.* 96 bis 98 Gran
 4 — = 4 X 63,5 = 254 Gr. Kochsalz nach *Kl.* 256 bis 272 Gran
 6 — = 6 X 50,2 = 301,2 Gr. kohlensaures Natron n. *Kl.* 300 bis 312 Gr.
 8 — = 8 X 67 = 536 Gr. Glaubersalz n. *Kl.* 532 bis 560 Gr.
 10 — = 10 X 40 = 400 Kubikz. Kohlensäuregas nach *Klapr.* 400 Kubikz. *)

Da die Zahlen 2, 4, 6, 8, 10 eine regelmäßige Pro-

*) Diese Menge Kohlensäure fand *Klaproth* im Neubrunnen, im Sprudel fanden sich aber nur 6 Verh. d. h. 6 X 40 = 240 Kubikzolle dieses Gases. In dem Wasser beider Quellen muß dasselbe an Natron gebunden und dieses als säuerliches Carbonat vorhanden seyn.

Dör.

gression bilden, und die dadurch ausgedrückten, erst in der neuesten Zeit genau bestimmten Verhältnisse der genannten Gegenstände fast ganz den Zollen entsprechen, womit *Klaproth* die Resultate dieser seiner Untersuchung ausgedrückt hat, und letztere selbst schon vor 20 Jahren, wo noch so vieles in der Chemie unbestimmt und schwankend war, ausgeführt wurde; so wurde ich durch die Entdeckung jener Gesetzmäßigkeit der Verhältnisse einer so zusammengesetzten Mischung nicht bloß überrascht, sondern ich erkannte nun in meinem Innern mit Achtung wieder jenen Meister der analytischen Chemie, jenen unvergeßlichen Mann, welcher für das gelehrte Deutschland als Naturforscher eine Zierde war, und in vieler Hinsicht für die Chemiker des In- und Auslandes stets ein Muster bleiben wird; ich erkannte, daß *Klaproth* schon vor 20 Jahren Stöchiometer im echten Sinne des Wortes war, und bin nun überzeugt, daß fast alles, was er uns von seinen chemischen Arbeiten durch das geschriebene Wort überlieferte, den Resultaten des stöchiometrischen Calculs und mithin der Wahrheit, so weit dieselbe bis jetzt durch das Experiment erforscht werden kann, entsprechen wird. Um mir von dem, was *Klaproth* uns von der (chemischen Mischung) des Carlsbader Wassers mitgetheilt hat, eine sinnliche Überzeugung zu verschaffen, unternahm ich es, durch Versuche das Elementenverhältniß d. h. das der Säuren und Basen, welche in demselben vorhanden sind, ohne Rücksicht, wie diese mit einander verbunden seyn können, zu erforschen. Das mir zu diesem Behuf durch einen zuverlässigen Freund gesandte Wasser betrug jedoch nur 4 Pfunde = 80 Kubikzolle. Von dieser Menge war die eine Hälfte (2 Pfund) von Spru-

del, die andere aber vom Neubrunnen genommen, und jede besonders in einer gut verschlossenen Glasflasche übersendet. Es stand mir also von dem Wasser jeder dieser 2 Quellen nur 40 Kubikz. zu Gebote, eine Menge, welche zu solchem Zwecke nicht jedem Chemiker genügen möchte. Die Befolgung eines neuen wohl durchdachten Verfahrens bei der Untersuchung ersetzte mir den Mangel einer größern Quantität Wassers. Ich fing dieselbe damit an, daß ich aus dem Wasser des Neubrunnens mittelst einer Auflösung von *basisch* salpetersaurer Baria erst die Kohlensäure und Schwefelsäure (so auch Kalk und Kieselsäure), und dann, nachdem das gefällte Wasser von dem niedergeschlagenen Producte getrennt war, durch salpetersaures Silberoxyd die Salzsäure fällte, hierauf die Niederschläge sorgfältig sammelte und trocknete, und das von den genannten 3 Säuren getrennte Wasser durch Schwefelsäure von überschüssiger Baria, durch Salzsäure von Silberoxyd befreite, und zur Trockne verdunsten ließ. Der durch Baria gebildete Niederschlag wurde in einem Gasentwickelungs-Gefäße mit liquider Salzsäure in Berührung gesetzt, und das sich entwickelnde Kohlensäuregas in mehreren mit Quecksilber gefüllten graduirten Glaszylindern aufgefangen; die ganze Menge derselben betrug 35,75 Kubikzolle = 18,6 Gran. Die schwefelsaure Baria, welche hiebei zurückblieb, betrug im völlig entwässerten Zustande 44,5 Gran: mit einer Auflösung von kohlensäuerlicher Potassia behandelt, gab sie kohlensaure Baria, welche bei Auflösung in Salzsäure 0,5 Gran Kieselsäure hinterließ: erstere war also aus dieser und 44 Gran schwefelsaurer Baria, welche 15 Gran Schwefelsäure entsprechen, zusammengesetzt. Der durch Salzsäure aufge-

löste Antheil des ersten Niederschlags sammt dem Aus-
 süßwasser der schwefelsauren Baria wurde durch Zu-
 satz von Glaubersalz von der aufgelösten Baria ge-
 trennt, und hierauf mit oxalsaurer Ammonia vermischt,
 Der dadurch bewirkte Niederschlag von oxalsaurer
 Calcia betrug nach völliger Entwässerung 6,20 Gran,
 welche 2,78 Gr. reiner Calcia entsprechen. Die durch
 Silbersalpeter im Wasser gebildete Argentane wog im
 geschmolzenen Zustande 27 Gran = 6,60 Gran Salz-
 säure. Der salzige Rückstand von der Verdunstung
 des Wassers, welcher größtentheils aus salpetersaurem
 Natron bestehen mußte, wurde im Platintiegel mit
 Vitriolöl übergossen, und damit erst schwach und
 langsam, nachher aber bis zum Glühen und so lange
 erhitzt, bis er keinen Dampf mehr ausgab. Die dadurch
 erhaltene wasserleere Glaubersalzmasse betrug genau
 60 Gran; mit kochendem Wasser behandelt, löste sie
 sich bis auf $\frac{1}{4}$ Gran einer graulichweißen Substanz
 auf, die sich wie Kieselsäure verhielt. Die Auflösung
 mit oxalsaurer Ammonia vermischt, trübte sich, jedoch
 nur schwach und gab nach einigen Stunden einen weis-
 sen Niederschlag von oxalsaurer Calcia, dessen Menge
 0,25 Gran betrug. Die ganze Glaubersalzmasse be-
 trug daher 59,5 Gran, welche gleich sind 27 Gr. rei-
 ner Säure. Multipliciren wir nun die Menge der in
 40 Kubikz. Wassers gefundenen Säuren und Basen mit
 der Zahl 20, um diese Menge Wassers auf 800 Ku-
 bikzolle zu erheben, und dividiren dann die Producte
 durch die Verhältniszahlen der Säuren und Basen,
 so ergibt sich, daß 800 Kubikz. Neubrunnenwasser
 enthalten.

$$1) 0,75 \times 20 = 15 \text{ Gr. Kieselsäure, nahe 1 Verh.}$$

$$2) 18,6 \times 20 = 372 \text{ — Kohlensäure, — 18 —}$$

- 3) 15 X 20 = 500 Gr. Schwefelsäure, genau 8 Verh.
 4) 6,6 X 20 = 132 — Salzsäure, nahe . . . 4 —
 5) 2,88 X 20 = 57,6 — Kalk, — . . . 2 —
 6) 27 X 20 = 540 — Soda — . . . 18 —

und daß also die chemischen Elemente desselben in bestimmten Verhältnissen zu einander stehen. Merkwürdig ist, daß Kohlensäure und Soda in gleichen Verhältnissen vorhanden sind. Da die Kieselsäure sich in gewässerter Salz- und Schwefelsäure auflöst, wenn sie aus einer neutralen Verbindung mit Potassia oder Calcia durch einen Ueberschuß der letztern geschieden wird, so läßt sich das Carlsbader Neubrunnenwasser dadurch nachbilden, daß man mit einer wässrigen Solution von 4 Verhältnissen oder 4 X 33 (34?) Gran Salzsäure und 8 Verhältnissen oder 8 X 37,5 Gr. Schwefelsäure 1 Verh. oder 43 Gr. künstliche durch doppelte Wahlverwandschaft aus kieselaurer Pötassia und salzaurer Calcia bereitete kieselaurer Calcia und 1 Verh. oder 27,5 Gran reine Calcia in Berührung setzt und, wenn die 2 letztern Substanzen aufgelöst sind, das ganze Gemisch durch reines Wasser bis zu einem Raum von 400 oder 800 Kubikz. ausdehnt, und dann 18 Verk. oder 18 X 50,2 Gran wasserleere kohlenäuerliche Soda zusetzt.

Das Wasser des Sprudels auf gleiche Weise wie das des Neubrunnens untersucht, gab fast genau dieselben Resultate, nur aber einen kleineren Gehalt von Kohlensäure, nämlich 15 Verhältnisse d. h. 15,5 X 20 = 310 Gran.

Vielleicht habe ich bald Gelegenheit, beide Wasser an der Quelle selbst zu untersuchen, und dann werde ich nicht allein größere Quantitäten derselben in Untersuchung nehmen, sondern auch auf das Da-

seyen jener flüchtigen, fettartigen Substanz anfragen, von welcher ich in *Gilbert's Annalen* Nachricht gegeben habe.

Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit ebenfalls (was schon *Gehlen* gethan hat) die Benutzung der aus gährenden Flüssigkeiten sich entwickelnden Kohlensäure zur künstlichen Darstellung der Sauerlinge zu empfehlen und aufmerksam zu machen auf die grosse Quantität derselben, welche im Prozesse der Gährung aus dem Zucker, nach meinen bereits mitgetheilten Erfahrungen hierüber, hervorgeht. 100 Gr. Zucker liefern nämlich 96 Kubikz. Kohlensäuregas, und 100 Loth = 100 \times 240 Gran desselben also 24000 Kubikz. des letzteren, womit eine fast gleich grosse Menge Wassers, oder statt dessen nahe 120 Loth wasserleeren kohlen-säuerlichen Natrons gesättigt und in vollkommen kohlensaures Natron, welches zur schnellen Bereitung salziger Sauerlinge z. B. des Selterwassers dient, umgewandelt werden können. Soll aber von der Kohlensäure bei solchen Schwägerungen nicht viel verloren gehen, so muß man dieselbe durch Röhren aus dem Gährungsgefäße, welches in einem warmen Zimmer steht, oder künstlich gehörig warm erhalten werden kann, in bis zur Hälfte mit Wasser oder einer Auflösung von kohlensaurem Natron gefüllte Gefäße, welche in einem möglichst kühlen Raume aufgestellt sind, bis auf den Boden derselben leiten, und letztere selbst so verschließen, daß das Gas, welches noch nicht absorbiert worden, mächtig zusammengedrückt und dadurch in die Flüssigkeit eingepresst wird. Da aber bei zunehmender Menge nicht absorbierten Gases, und bei vollkommener Verschließung des Gefäßes der Druck zu stark und dieses ent-

weder zerschlagen, oder der Proceß der Gährung unterbrochen werden würde, so muß man das Gefäß nicht hermetisch, sondern, wenn ich mich so ausdrücken darf, hydrostatisch durch die mit Kohlensäure zu schwängernde Flüssigkeit selbst verschließen, dadurch daß man durch eine Oeffnung im obern Theile des Schwängerungsgefäßes eine an beide Enden offene 1 bis 2 Zoll weite und 6 — 9 Fufs lange Röhre von Zinn oder gut verzinnem Eisenbleche senkrecht einige Linien tief in die Flüssigkeit einsenkt, und so die Bedingung giebt, daß bei starker Anhäufung von Kohlensäuregas die Flüssigkeit in die Röhre gedrückt, und dadurch eine wieder selbst auf das Gas drückende Flüssigkeitssäule gebildet wird, welche bei zunehmender Elasticität des Gases überwältigt werden kann, und so dem Gase einen Ausgang gestattet. Je größer das Verhältniß des Durchmessers des Schwängerungsgefäßes zum Verhältniß seiner Höhe oder Länge ist, desto schneller erfolgt die Absorption der Kohlensäure, und man hat also gar nicht nöthig, diese durch irgend eine schüttelnde Bewegung zu begünstigen. Die anliegende einfache Zeichnung mag die beschriebene Vorrichtung noch anschaulicher und verständlicher machen:

A (Fig 1.) ein Gefäß, welches bis α mit gährender Flüssigkeit angefüllt und durch ein zweischenkliches Rohr a a a erst mit einem zweihalsigen Gefäß B, welches zur Reinigung des durch das Rohr a a a überströmenden Kohlensäuregases bis β mit Wasser, in welches etwas ausgeglühte gepulverte Holzkohle eingemengt worden, gefüllt ist, und dann mittelst dieses durch eine zweite Röhre b b b mit dem Schwängerungsgefäße C in luftdichte Verbindung gesetzt ist. Letzteres —

das Gefäß C — ist bis y, also bis zur Hälfte, mit Wasser oder einer Auflösung von kohlensäuerlichem Natron angefüllt. Durch den Kork d d d d, womit es verschlossen ist, oder durch eine zweite Oeffnung, welche bei Anwendung eines hölzernen Gefäßes neben der, die das Rohr b b b b aufnimmt, angebracht werden kann, ist ein an beiden Enden offenes, 1 — 3 Zoll weites und 6 — 9 Fufs langes Rohr c c senkrecht bis einige Linien unter y eingesenkt, bestimmt eine drückende Flüssigkeitssäule zu bilden, und dem Gase einen Ausgang zu gestatten, wenn dasselbe sich anhäuft.

Ich habe mir diesen Apparat von Glas zusammengesetzt, doch können die Gefäße von gut ausgelegtem Holz und die Röhren von verzinnem Eisenblech seyn, wenn man die Absicht hat, in demselben große Quantitäten Mineralwasser zu bereiten. Fände in unseren Brauereien die Einrichtung statt, daß man die gebraute ganze Bierwürze in einem einzigen kegelförmigen Bottige abgähren ließe, so könnte mit der aus derselben auftretenden Kohlensäure eine Menge Wasser geschwängert werden, welche wenigstens 20 mal größer als die des entstehenden Bieres seyn würde, und überall, wo eine Brauerey ist, könnte daher Mineralwasser zu gewöhnlichem Genusse und ganz umsonst dargestellt werden. Auf dem Großherzogl. Gute in Oberweimar. wo nach kurzer Zeit eine Musterbrauanstalt zu sehen seyn wird, sind auf höchstem unmittlbarern Befehl wirklich schon Vorversuche zu solcher Benutzung der Kohlensäure eingeleitet. Wird die Prüfung zum Unternehmen und dieses ernst durchgeführt, so können alle Einwohner von Weimar tag-

täglich nicht bloß zum Trinken *), sondern auch zum Baden mit künstlichen Säuerlingen versehen werden. Man könnte auch alles Brunnenwasser, was die Stadt Weimar von Bellvedere über Oberweimar empfängt, hier bis zur Uebersättigung mit Kohlensäure schwängern, und so das neue Fabricat der Stadt durch die Brunnenröhren zuführen. Jenes Unternehmen auf diese Art ausgeführt, wäre echt englisch, und die Engländer selbst würden es bald in ihrer volkreichen Hauptstadt nachahmen.

Da ich eben von einem Producte der Gährung rede, so will ich diesen Bericht mit der Nachricht abschließen, daß ich vor Kurzem eine Verbindung einer gewissen organischen Substanz mit Essigsäure aufgefunden, und an derselben die Eigenschaft entdeckt habe: eine Auflösung von Zucker oder Honig ohne vorhergegangene oder nachher erfolgende Gährung in kurzer Zeit in Essigsäure überzuführen. Diese Entdeckung muß ich aber benutzen, um damit Geld zu neuen wissenschaftlich chemischen Arbeiten zu gewinnen.

*) Wirklich wird in London aller Orten künstlich bereitetes kohlensaures Wasser (sogenanntes Soda-Wasser) als Getränke verkauft. Man bedient sich gewöhnlich des Kalke zur Gewinnung der Kohlensäure; und ich habe vor einem Jahre in dem „Anzeiger für Kunst- und Gewerfleiß im Königreich Baiern“ 1817. S. 148 etc. gelegentlich aufmerksam gemacht, wie weit zweckmäßiger bei uns dieses Sodawasser als Nebenproduct in den Branntweimbrennereyen etc. zu erhalten wäre, wo die Kohlensäure auch noch zu anderem dort erwähnten Zwecke benutzt werden könnte.

nen *), und man wird mich daher entschuldigen, wenn ich hier von ihr nichts näheres mittheile.

*) Möge die Fortsetzung der wissenschaftlichen Thätigkeit des um die Chemie so verdienten Herrn Verfassers nicht durch solche merkantilische Hülfsmittel bedingt seyn! Dies ist jedoch gewiß da, wo derselbe lebt und wirkt, am wenigsten zu fürchten.

d. H. :

V e r s u c h e
die
Zusammensetzung verschiedener unorgani-
scher Körper näher zu bestimmen, zur
genaueren Entwicklung der Lehre von
den chemischen Proportionen,

von

J. Berzelius.

(Aus dem vierten Theile der Abhandlungar i Physik, Chemie
och Mineralogie,

ü b e r s e t z t

von

*Carl Palmstedt in Stockholm *).*

Ich habe schon in früheren Abhandlungen einige Versuche angeführt, um Normal-Resultate zu erhalten, nach welchen die Zusammensetzung gewisser anderer Körper weit sicherer, als durch die directe Analyse berechnet werden könnte. Da ich dazu die für diesen Endzweck wichtigsten Körper nebst den Operations-Methoden, bei welchen die Genauigkeit des Resultats am wenigsten von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängt, zu wählen suchte, so hoff-

*) Unter den Augen des H. Verfassers, welcher diese Uebersetzung mir mitsuthellen die Güte hatte,

d. H.

te ich meine Absicht einigermaßen zu erreichen. Ich fand jedoch diese Untersuchung mit solchen Schwierigkeiten verknüpft, daß keines der damals erhaltenen Resultate den Namen Normal-Resultat verdienen konnte.

Nachdem ich durch eine auf diesem Wege fortgesetzte sechsjährige Arbeit meine Erfahrungen bedeutend vermehrt und verschiedene Verbesserungen in den Operations-Methoden gemacht hatte, beschloß ich diese, meines Erachtens, wichtige Untersuchung wieder vorzunehmen. Ich hoffte nicht hiebei völlig genaue Resultate zu erlangen, sondern ich wollte bloß prüfen, wie weit man die Genauigkeit in den meisten Fällen treiben könne, und ob es möglich sey, die Analyse der wichtigsten Körper einigermaßen zu einem gleichen Grade von Genauigkeit zu bringen. In diesem Falle würden die Gränzen, innerhalb welcher die Resultate wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen, für die meisten Körper in ziemlich gleichem Verhältniß stehen, und die aus den Analysen berechneten, wenn auch nicht vollkommen genauen, Mittelzahlen für uns eben den Nutzen haben, als absolut genaue Bestimmungen.

Bei Prüfung des Grades der Genauigkeit fand ich in mehreren einfachen Operations-Methoden fast durchgängig, daß die vierte Ziffer (d. i. die Tausendtheile) noch vollkommen genau erhalten werden könne, und erst in der fünften Stelle bei ungleichen Versuchen Abweichungen Statt finden; allein dieses erfordert große Sorgfalt und Aufmerksamkeit auf die Umstände, welche die Resultate unrichtig machen können, und welche öfters für jeden besondern Versuch von ungleicher Art sind.

100 Berzelius über die Zusammensetzung

Ich habe nie anders als zufälligerweise die Gleichheit der Versuche bis zur fünften Ziffer erreicht, und es ist auch bisweilen geschehen, daß ich, der größten Sorgfalt ungeschadet, die Genauigkeit nicht höher als zur dritten Ziffer habe bringen können.

Die Versuche, welche im Folgenden erwähnt werden, sind theils aus dem eben erwähnten Gesichtspuncte und für den genannten Zweck angestellt, theils schon früher unternommen und zum Theil schon in *Thomson's Annals of Philos.* Vol. 3., beschrieben worden *).

Ich werde sie in einzelnen abgesonderten Abtheilungen beschreiben; denn ich kann nicht versichern, daß alle die letztgenannten älteren Versuche einen gleichen Grad von Präcision haben, als die hier angeführten neueren.

A. Versuch einer möglichst sichern Bestimmung der Zusammensetzung solcher Körper, woraus bei chemischen Analysen am gewöhnlichsten Berechnungen abgeleitet werden.

α. Salzsaures Silberoxyd und salzsaures Kali.

Von allen Methoden, den Sauerstoffgehalt im Kali und im Silberoxyd ausfindig zu machen, schienen mir keine ein sichereres Resultat geben zu können,

*) S. die Uebersetzung in dieser Zeitschrift B. XXI. S. 307 und B. XXII. S. 32 u. d. fg. Heft.

als wenn der Gehalt des Sauerstoffs in dem oxydirt salzsauren Kali genau bestimmt, und nachher das salzsaure Kali analysirt würde. Es ist aus schon frühern Versuchen bekannt, daß oxydirt salzsaures Kali im Verbrennen 6 Mal so viel Sauerstoff verliert, als der in dem darin befindlichen Kali beträgt. Wenn nun die Quantität des abgeschiedenen Sauerstoffs in diesem Salze mit einiger Genauigkeit bestimmt ist, und der Sauerstoffgehalt des Kali's vorher berechnet wird, so kann der Fehler im berechneten Resultat bloß $\frac{1}{6}$ des Beobachtungs-Fehlers bei der Analyse des oxydirt salzsauren Kali's betragen.

Obgleich ich schon einmal früher das letztgenannte Salz untersucht habe, wobey ich fand, daß 100 Theile desselben 38,845 Theile Sauerstoffgas geben, so beschloß ich doch eine neue Untersuchung damit vorzunehmen. — Es ereignete sich bei den mehreren Versuchen, die ich jetzt anstellte, eine Schwierigkeit, die ich das vorige Mal nicht bemerkte, und welche eine Menge wiederholter Versuche erforderte, ehe ich eine Methode ausfindig machen konnte, zwey gleiche Resultate zu erhalten. Diese Schwierigkeit bestand darin, daß das Salz bei dem Kochen, welches während seiner Zersetzung entsteht, dem Sauerstoffgas zum Theil mechanisch folgt, welches daher unklar, gleichsam räuchig ist, und einen feinen Staub von zersetztem Salze auf das Glas absetzt, wodurch es streicht. Auch dann, als ich eine 24 Zoll lange gläserne Röhre, in mehrere Winkel gebogen, und am Ende in eine feine Spitze ausgezogen, anwandte, wurde das Sauerstoffgas von Salzmehl begleitet, so daß, obgleich die letztere Hälfte der Röhre sich klar hielt, doch ein Salzflecken auf einer kleinen Glasscheibe sich absetzte,

gegen welche ich das Sauerstoffgas aus dem ausgezogenen Ende der Röhre ausströmen liess. Da die Bildung dieses Salzstaubes vom Kochen des geschmolzenen Salzes herzurühren schien, und mit der Heftigkeit des Kochens sich augenscheinlich vermehrte, so versuchte ich diesem Kochen durch Vermischung des oxydirtsalzsauren Salzes mit 6 bis 10 Mal seines Gewichts geschmolzenen und nachher feingeriebenen salzsauren Kali's zuvorzukommen, wodurch auch der Endzweck erreicht wurde. Die Analyse stellte man nun auf folgende Art an: Oxydirtsalzsaures Kali, dessen Auflösung die Silbersolution nicht im geringsten trübte, wurde zum feinsten Pulver gerieben, und bei einer Temperatur, welche $+ 100^{\circ}$ bedeutend überstieg, ohne jedoch zum Schmelzen des Salzes hinzureichen, getrocknet. Es wurde nachher in eine gewogene Retorte, welche feingeriebenes salzsaures Kali enthielt, gebracht *). Dieses Salz ward in der Retorte stark erhitzt, um gewiss zu seyn, daß es kein Wasser enthalte, und beide Salze vermengte man wohl mit einander. Vor der Retorte wurde, vermittelt einer Caoutschukröhre, eine 16zöllige in mehreren Winkeln gebogene gläserne Röhre, worin einige Stücke salzsaurer Kalk eingelegt waren, angebracht und die äussere Oeffnung der Röhre mit einer Hülse von dünnem Filtrirpapier überbunden. Die Röhre wurde sowohl einzeln, als mit der Retorte zugleich, aufs genaueste gewogen. In einigen Versuchen wurden 15 Grammen oxydirt

*) Dieses Salz erhielt man im vorhergehenden Versuch durch Glühen aus oxydirtsalzsaurem Kali; es war vor dem Pulverisiren im glühenden Flusse gewesen.

salzsaures Kali, in anderen blofs 10 Gr. *) angewandt. Die Retorte wurde im Sandbad bis zum vollkommenen Glühen der Masse und bis dieselbe durch und durch halbgeschmolzen war, erhitzt, und nach geendigtem Versuch das noch in der Retorte befindliche Sauerstoffgas ausgepumpt, so dafs es vor dem Wägen von atmosphärischer Luft ersetzt wurde.

Bei diesen Versuchen fand sich im Halse der Retorte ein geringer Sublimat von unzersetztem Salze, welcher stets 0,003 Gr. ausmachte. Die Röhre mit salzsaurem Kalk (auch die Papierhülse einbegriffen) hatte 0,02 bis 0,023 zugenommen. Dies von dem Gewichtsverlust der Retorte abgezogen, gab das Gewicht des Sauerstoffgases; und vom Gewicht des angewandten oxydirt salzsauren Kali's abgezogen, zugleich die relative Quantität von zersetztem Salz und Sauerstoffgas. Vier Versuche wurden auf diese Art angestellt, und gaben von 100 Theilen oxydirt salzsaurem Kali:

- 1) 39,146 Thle. Sauerstoffgas.
- 2) 39,150 — ———
- 3) 39,150 — ———
- 4) 39,149 — ———

Diese Versuche variiren also erst in Tausendtheilen, d. i. auf der vierten Ziffer und zwei davon sind auch auf dieser übereinstimmend; ich glaube also, dafs man als ziemlich sicher annehmen kann, dafs 100 Th. oxydirt salzsaures Kali 39,15 Th. Sauerstoffgas geben.

Es blieb nun, um von diesem Resultat Gebrauch

*) Alle mit Gr. bezeichnete Gewichte bedeuten Grammen.

zu machen, übrig, die relativen Quantitäten der Salzsäure und des Kalis im neutralen salzsauren Kali zu kennen. Ich nahm also eine Portion des bei diesen Versuche erhaltenen, geschmolzenen, salzsauren Kali's, in welchem die empfindlichsten Reagentien nicht die geringste Spur von überschüssigem Alkali entdecken konnten, und zerlegte es mit einer Auflösung von krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd. 10 Gr. salzsaures Kali gaben, in zwei Versuchen, 19,24 Gr. geschmolzenes salzsaures Silberoxyd. Aber um sich dieser Data bedienen zu können, war noch zu wissen nöthig, wie viel man salzsaures Silberoxyd von einer gegebenen Quantität metallischen Silbers erhält. Mehrere Chemiker von ausgezeichneter Genauigkeit haben sich mit dieser Untersuchung beschäftigt; allein ihre Versuche haben nicht immer gleiche Resultate gegeben. Diejenigen, welche meines Erachtens dem rechten Verhältnisse am nächsten gekommen sind, sind folgende: Wenzel fand, daß 100 Th. Silber 131,4 Th. salzsaures Silberoxyd geben, Davy 132,5. Buchholz, Rose, Marcet und Gay-Lussac 135,3, und in den im 3ten Theile der Afhandlingar (S. 195) beschriebenen Versuchen hatte ich 132,7 bis 132,75 Th. salzsaures Silberoxyd von 100 Th. Metall erhalten. Bei der Genauigkeit der hier beschriebenen Versuche macht der Unterschied zwischen $132\frac{1}{2}$ und $133\frac{1}{2}$ eine zu große Ungleichheit in den aus diesen Versuchen berechneten Resultaten; sogar der Unterschied zwischen 132,7 und 132,75 hat schon einen bedeutenden Einfluß auf die Zahlen, welche daraus berechnet werden. Hier war also zu untersuchen, in wie weit die von mir gefundenen Zahlen richtig seyen, und welche Zahl in diesem Fall der Wahrheit am nächsten käme.

1. Ich lösete reines Silber in einem geneigt gestellten gläsernen Kolben, in Salpetersäure auf und rauchte die Auflösung im Kolben, zum Ausjagen aller freien Säure, bis zur Trockne ab. Sie wurde nachher im Wasser aufgelöst, und in eine Auflösung des salzsauren Ammoniake gegossen. Der Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen. 20 Gr. Silber gaben auf diese Art 26,54 Gr. salzsaures Silberoxyd. Im durchgeseihten Liquidum wurde keine Spur von Silber durch Schwefelwasserstoff entdeckt. Hier hatten also 100 Theile Silber 132,7 Th. salzsaures Silberoxyd hervorgebracht. Dieser Versuch konnte nur durch einen Verlust unrichtig seyn, weil keine Vermehrung des Gewichts dabei möglich ist.

Um dieses Resultat mit den Resultaten solcher Versuche, worin der Fehler bloß in einer Vermehrung des Gewichts liegt, zu vergleichen, und um dadurch zu den Gränzen des Beobachtungsfehlers zu gelangen, wurde Silber in einer Florentiner Flasche an reiner Salpetersäure aufgelöst, bis zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser aufgelöst, und so lange irgend ein Niederschlag entstand, mit Salzsäure vermischt; nach dieser Operation wurde die Masse wieder eingetrocknet. Sie wurde nachher, um sogar die letzte Spur übriggebliebener Salpetersäure mit Sicherheit zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure übergossen, aufs Neue wieder eingetrocknet, und das Salz endlich über einer Weingeistlampe geschmolzen. In zwei Versuchen wurden von 20 Gr. Silber, 26,556 und 26,558 Gr. geschmolzenes salzsaures Silberoxyd, welche 132,78 bis 132,79 auf 100 Th. Metall entsprechen, erhalten.

Obgleich die hiezu angewandten Säuren so rein

waren, als ich sie durch wiederholte Destillationen erhalten konnte, war es mir doch nicht möglich es dahin zu bringen, daß sie nicht nach Abdunstung auf einem Uhrglase, eine geringe Trübung nach dem letzten Tropfen übrig ließen; und weil hiezu große Quantitäten dieser Säuren verbraucht worden, ist es sehr glaublich, daß ihre unvermeidliche Verunreinigung auf der Wage hat fühlbar seyn können, und daß also die letzterhaltenen Resultate zu hoch gewesen waren. Da das rechte Verhältniß also zwischen 132,7 und 132,79 liegen muß, so nehme ich an, daß 132,75 der Wahrheit am nächsten kommt, jedoch mit der Bemerkung, daß die Unsicherheit erst auf der fünften Ziffer, oder innerhalb der Gränze, über welche ich nicht im Stande gewesen, die Genauigkeit der Versuche auszudehnen, eintritt.

Wenn wir nun als ausgemacht annehmen, daß 100 Th. oxydirt salzsaures Kali 39,15 Th. Sauerstoffgas, daß 100 Th. salzsaures Kali 192,4 Th. salzsaures Silberoxyd, und daß 100 Th. Silber 132,75 Th. salzsaures Silberoxyd geben: so können wir aus diesen drei Bestimmungen durch eine ganz einfache Rechnung, welche keine besondere Auseinandersetzung erfordert, folgende Resultate herleiten.

Salzsaures Kali besteht aus:

Salzsäure	36,745	—	100.
Kali	63,257	—	174,882.

Kali besteht aus:

Kalium	83,0484	—	100.
Sauerstoff	16,9516	—	20,412.

Silberoxyd besteht aus:

Silber	93,112	—	100.
Sauerstoff	6,888	—	7,3986.

Salzsaures Silberoxyd besteht aus :

Salzsäure 19,0966 — 100.

Silberoxyd 80,9034 — 423,653.

Die Sättigungscapacität der Salzsäure, d. i. die Menge Sauerstoffs, welche in einer jeden Basis, wovon 100 The. Salzsäure neutralisirt werden, wird dann 29,184 und nicht 29,454, wie wir sie früher angegeben haben. Dafs man, aufser den angeführten Resultaten, auch die Zusammensetzung der Salzsäure, der oxydirten Salzsäure und des oxydirt salzsauren Kali's berechnen kann, versteht sich von selbst; aber ich übergehe dieses, weil es nicht zu diesem Gegenstand gehört.

β. Bleioxyd.

Es giebt wenige Körper, deren Zusammensetzung so sehr zu kennen nöthig ist, als die des Bleioxyds, besonders weil es auf die Berechnung der organischen Zusammensetzungen einen bedeutenden Einflufs hat; und obgleich die Versuche, welche ich schon längst angestellt habe, sehr zahlreich und auf der vierten Ziffer übereinstimmend waren, so hielt ich's doch der Mühe werth, sie einer erneuerten, und wo möglich noch genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

1. *Unmittelbare Analyse.* Unter den Untersuchungsmethoden, welche, nach meiner Erfahrung, am wenigsten von der Geschicklichkeit des Experimentators abzuhängen scheinen, hat folgende einen ausgezeichneten Platz: Man legt reines kurz vorher geglühtes Bleioxyd in eine kleine gläserne Kugel, welche vor einer Lampe, aus einer Barometerröhre geblasen worden; die Kugel wird in der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, indem ein Strom reinen Wasserstoffgases, aus destillirtem Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salz-

108 Berzelius über die Zusammensetzung

säure entwickelt, dadurch geleitet wird. Das Oxyd wird vom Wasserstoff ganz geschwärzt, erhält eine bleigraue Farbe; es bildet nach und nach kleine Kugeln aufs Glas, und schmilzt, nach Verlauf von ein paar Stunden, zu einem fließenden, vollkommen reducirten Regulus zusammen. Während dieser Operation wird eine Menge Wassers, auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds hervorgebracht, welches mit dem in Ueberschuss durchströmenden Wasserstoffgas weggeht. Es ist einleuchtend, daß, wenn die gläserne Röhre erst für sich allein, nachher mit dem eingelegten Bleioxyd und endlich mit dem reducirten Blei, gewogen wird, der einzige Fehler, welcher vom Experimentator begangen werden kann, nur in mehr oder weniger genauem Wägen bestehen kann.

Auf diese Art habe ich drei Versuche angestellt:

- 1) 21,9425 Gr. Bleioxyd lieferten 20,3695 Gr. metallisches Blei, oder 100 Theile Blei waren mit 7,7223 Theilen Sauerstoff verbunden,
- 2) 10,8645 Gr. Bleioxyd gaben 10,084 Gr. metallisches Blei, oder 100 Th. Blei waren mit 7,74 Th. Sauerstoff
- 3) 11,159 Gr. Bleioxyd gaben 10,359 Gr. Blei, oder 100 Th. Blei waren mit 7,7228 Th. Sauerstoff vereinigt gewesen.

Von diesen Versuchen stimmt der erste und der dritte so vollkommen überein, daß sie erst auf der 7ten Ziffer variiren. Der andere weicht schon auf der 3ten Ziffer von ihnen ab; ich kann jedoch versichern, daß ich auf diesen Versuch eine beinahe größere Sorgfalt, als auf die anderen beiden wandte, indem ich, um die Resultate zu controlliren, und um gewiß zu seyn, daß keine Fehler bei dem Aufzeichnen, oder Zu-

fälligkeiten beim Wägen, einige Abweichungen hätten verursachen können, alles auf zwei verschiedenen Wagschalen wog.

2. *Aus salpetersaurem Bleioxyd berechnet.* Nach dem genauesten der Versuche über die Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds geben 100 Th. trockenes salpetersaures Bleioxyd, wenn die Salpetersäure im Glühen ausgejagt wird, 67,31 Th. Bleioxyd. Wenn man die Zusammensetzung des Bleioxyds auf die Art darnach berechnet, daß die Salpetersäure zufolge der genauesten und wahrscheinlich richtigen Versuche über ihre Zusammensetzung, aus einem Volumen Stickstoffgas und $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas bestehe, und daß sie mit Ausschluß des im Stickstoff wahrscheinlich befindlichen Sauerstoffs, 5-Mal so viel Sauerstoff, als die Basis, wovon sie neutralisirt wird, enthalte: so müssen 100 Th. Blei mit 7,7448 Th. Sauerstoff im Bleioxyd vereinigt seyn.

3. *Aus salzsaurem Bleioxyd berechnet.* Geschmolzenes salzsaures Bleioxyd wurde zum feinen Pulver gerieben, gewogen und in kochendem Wasser aufgelöst, wobei ein Ueberbleibsel von basischem Salze zurückblieb, welches aufs Filtrum genommen, gewaschen, gewogen und vom Gewichte des angewandten Bleisalzsalzes abgezogen wurde. Diese Vorsicht ist bei dieser Analyse ganz nothwendig; ich habe nie geschmolzenes salzsaures Bleioxyd im Wasser, nicht einmal wenn ich die Vorsicht, das krystallisirte Bleisalz in einer mit trockenem salzsauren Gas gefüllten gläsernen Retorte zu schmelzen, gebrauchte, ohne ein solches unlösliches Ueberbleibsel, auflösen können. Von 100 Th. aufgelöstem salzsauren Bleioxyd wurden 103,56 Th. salzsaures Silberoxyd erhalten; dieses Salz besteht also aus:

110 Berzelius über die Zusammensetzung

Salzsäure 19,74 — 100

Bleioxyd 80,26 — 406,585.

und in diesem Fall besteht das Bleioxyd aus 100 Th. Blei gegen 7,7316 Th. Sauerstoff.

4. *Aus kohlen-saurem Bleioxyd berechnet.* Zu diesem Endzweck bereitete ich salpetersaures Bleioxyd, welches im Wasser aufgelöst und mit kohlen-saurem Natron (durchs Verbrennen aus weinsteinsau-rem Natron erhalten) oder mit kohlen-saurem Ammo- niak, beide etwas überschüssig zugesetzt, niederge- schlagen wurde; der Niederschlag wurde nach- her mit reinem Wasser ausgewaschen. Das kohlen- saure Blei wurde bei einer Temperatur von etwas mehr als + 100° scharf getrocknet, in einer ge- wogenen gläsernen Retorte durch Glühen zerlegt, und das Gas durch eine gewogene, mit salzsau-rem Kalk angefüllte, gläserne Röhre geleitet. Das entwi- ckelte Gas hatte in beiden Fällen, einen empyreuma- tischen Nebengeruch, welcher in dem mit kohlen-sau-rem Ammoniak erhaltenen Niederschlage am stärksten war und einen deutlichen Geruch von Hirschhornöhl hatte. Dieser Umstand gab mir die Veranlassung ei- ne Portion reinen Salmiaks aufs Neue zu sublimiren, und davon, mit kohlen-saurem Kali, kohlen-saures Am- moniak, zum Niederschlagen des Bleisalzes, zu berei- ten; aber auch dann erhielt ich dasselbe Resultat, und der Geruch des Hirschhornöhls war eben so merklich. Man ersieht inzwischen aus dem weiterhin aufgestell- ten Resultat, das der riechende Stoff im Gas nicht auf der Wage bedeutend merkbar gewesen.

Der Niederschlag mit koh- lensau-rem Natrum gab:	Der Niederschlag mit koh- lensau-rem Ammoniak gab:
Kohlensau-eres Gas 16,442.	16,447.

verschiedener unorganischer Körper. III

Bleioxyd	83,333.	83,333.
Feuchtigkeit, welche in der Röhre stehen geblieben —	0,225.	0,220 *)

Die Resultate dieser Versuche sind sich erst auf der sechsten Ziffer ungleich, und können daher, als der Wahrheit sehr nahe, angesehen werden. 100 Th. Kohlensäure werden also von 506,823 Th. Bleioxyd gesättigt; wenn also die Kohlensäure 2 Mal den Sauerstoff des Bleioxyds hält, und, nach den Wägungen des Sauerstoffgases und kohlensauren Gases von Biot, 72,623 Proc. Sauerstoff enthält, so setzt die Analyse des kohlensauren Bleioxyds voraus, daß 100 Th. Blei im Oxyd 7,7218 Th. Sauerstoff aufnehmen.

Die Versuche haben also folgende Quantitäten Sauerstoff auf 100 Th. Blei gegeben, nämlich:

- 7,7218 kohlensaures Bleioxyd.
- 7,7223 Reduction mit Wasserstoffgas.
- 7,7228 — — — — —
- 7,7316 Salzsäures Bleioxyd.
- 7,7400 Reduction mit Wasserstoffgas.
- 7,7448 Salpetersäures Bleioxyd.

Diese Zahlen zeigen, daß 100 Theile Blei nicht völlig 7,75 Th., aber mehr als 7,72 Th. Sauerstoff aufnehmen. Drei dieser Versuche variiren erst auf der sechsten Ziffer und zwei erst auf der siebenten. Ich nehme also als eine Mittelzahl dieser Versuche an, daß 100 Th. Blei, um in Oxyd verwandelt zu werden, 7,725 Th. Sauerstoff aufnehmen; dann fällt

*) S. d. Journ. B. XXI. S. 314.

112 Berzelius über die Zusammensetzung

die Zusammensetzung des Bleioxyds folgendermaßen aus:

Blei	92,829	→	—	—	100.
Sauerstoff	7,171	—	—	—	7,725.

γ. Schwefelsäure,

Da man weiß, daß die Schwefelsäure dreimal soviel Sauerstoff wie die Base, wovon sie neutralisirt wird, enthält, und da die Zusammensetzung des Bleioxyds einigermassen genau bekannt ist, so war es leicht, die Zusammensetzung der Schwefelsäure mit Genauigkeit ausfindig zu machen; als ein gegebenes Gewicht Blei, in Salpetersäure aufgelöst, mit Schwefelsäure niedergeschlagen, und die Masse nachher eingetrocknet und geglüht wurde. Die Auflösung geschah in einem auf die Neige gestellten, gläsernen Kolben, woraus die Flüssigkeit nachher in einen Platintiegel ausgegossen; und darin mit destillirter, vorher mit ein wenig Wasser verdünnter Schwefelsäure vermischt wurde; die Flüssigkeit wurde nachher mit äußerster Behutsamkeit bis zur Trockne abgedampft, und geglühet.

10 Grammen reines Blei gaben, in vier verschiedenen Versuchen, schwefelsaures Bleioxyd:

- 1) 14,6380 Gr.
- 2) 14,6400 —
- 3) 14,6440 —
- 4) 14,6458 —

Unter diesen Versuchen weicht der erste in der vierten Ziffer ab, die übrigen variiren aber erst auf der fünften; und ich nehme 14,644 als der Wahrheit am nächsten an. In diesen finden sich also, gegen 10,7725 Th. Bleioxyd, 3,8715 Th. Schwefelsäure, wor-

in der Sauerstoff 7,725 \times 3 = 23,175, und also der Schwefel 1,554 seyn muß. Die Schwefelsäure besteht also aus:

Schwefel	49,1395	—	100.
Sauerstoff	59,8605	—	148,49.

Da die Schwefelsäure eine Quantität Base sättigt, deren Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem der Säure ausmacht, so muß ihre Sättigungscapacität $\frac{59,86}{3} = 19,9555$ seyn.

Es ist aus älteren Versuchen bekannt, daß der Schwefel in der schwefeligen Säure genau $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff, als in der Schwefelsäure aufnimmt, wodurch die Zusammensetzung der schwefeligen Säure aus den vorhergehenden Bestimmungen sehr leicht zu berechnen ist; ich hoffte jedoch durch Wägen des schwefeligen Gases, die vorhergehenden Resultate der Analyse des Bleioxyds, unmittelbar zu bestätigen; und obgleich mir diese Hoffnung fehlschlug, so werde ich doch meine Versuche beschreiben.

Wenn das Sauerstoffgas, mit Schwefel zu schwefeligaurem Gas vereinigt, sein Volumen nicht ändert, wie es bei seiner Verwandlung in kohlensaures Gas der Fall ist; so wird man aus dem eigenthümlichen Gewicht des schwefeligen Gases seinen Schwefelgehalt berechnen können. Um schwefeligaures Gas, von atmosphärischer Luft befreit, zu diesem Endzweck zu erhalten, wurden Kupferfeilspäne in eine gläserne Retorte, welche bis ans äußerste Ende des Halses mit Schwefelsäure gefüllt war, gebracht. Die Oeffnung des Halses wurde nun mit concentrirter Schwefelsäure gesperrt, und die Kugel, bis das schwefeligaure Gas die in Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure verdrängt

114 Berzelius über die Zusammensetzung

hatte, erhitzt. Die Oeffnung der Retorte wurde hierauf, mit nöthiger Vorsicht, unter eine mit Quecksilber gefüllte, am oberen Ende mit einem guten Ventil versehene, gläserne Glocke gebracht. Weil das Ventil nicht vom Quecksilber berührt werden durfte, so mußte eine kleine Luftblase in der Glocke gelassen werden, welche auf die Art weggenommen wurde, daß man die Glocke bis zu $\frac{1}{6}$ mit schwefeligsauerm Gas füllte; das Gas nachher auspumpte und dies 5 bis 6 Mal wiederholte, ehe man das Gas einsammelte. Sobald die Glocke so viel Gas aufgenommen hatte, daß das Quecksilber ausserhalb derselben $\frac{1}{3}$ Zoll höher stand, wurde eine Florentiner Flasche, welche in einer mit einem Ventil versehenen Bedeckung von Messing luftdicht eingekittet war, angeschraubt. Die Flasche war vorher, soviel die Luftpumpe es vermochte (welches in allen diesen Versuchen so weit ging, daß das Barometer im Vacuum kaum eine Linie hoch stand), ausgepumpt worden. — Um beim Anschrauben der Flasche auf die Glocke, die atmosphärische Luft aus dem ausserhalb des Ventils befindlichen Theile der messingenen Röhre herauszujagen, schraubte man anfangs beide nicht luftdicht zusammen, und öffnete das Ventil der Glocke, damit das herausgepresste schwefeligsaurer Gas die Luft aus der Röhre herausjagte; nachher schraubte man die Röhren luftdicht zusammen, und öffnete das Ventil der Flasche. Sie wurde so lange offen gelassen, bis soviel schwefeligsaurer Gas aufs Neue in die Glocke eingedrungen war, daß das Quecksilber ausserhalb einen halben Zoll höher als innerhalb derselben stand. Sie wurde dann zugeschlossen und abgenommen. Man ließ jetzt die mit schwefeligsauerm Gas gefüllte Flasche eine halbe Stunde stehen, damit sie

verschiedener anorganischen Körper. 115

die Temperatur der umgebenden Luft des Zimmers, worin sie gewogen werden sollte, und welche $+ 15^{\circ}$ war, annahm; noch vor dem Wägen wurde das Ventil auf einige Augenblicke geöffnet, wodurch das zusammengedrückte schwefeligsaurer Gas, sich mit der atmosphärischen Luft, welche während dieser Versuche zwischen 24,6 und 24,7 Zoll (?) Barometerhöhe variierte, ins Gleichgewicht setzte.

Diese Wägungsversuche wurden drei Tage nach einander fortgesetzt, so daß jeden Tag 3 Wägungen angestellt wurden. Das Gewicht des in der Flasche eingeschlossenen schwefeligsaurer Gases variierte zwischen 1,308 und 1,311 Gr., ohne daß solches von den Veränderungen des Barometers hätte veranlaßt werden können. Die Luftmenge in der Flasche, welche durch die Luftpumpe ausgeleert wurde, wog noch ungetrocknet 0,576 bis 0,578 Gr.; aber nachdem sie durch salzsauren Kalk von allem Wasserdunst befreit worden, wog sie 0,583 Gr. ohne Veränderung. Um vollkommen überzeugt zu werden, ob die Luftpumpe immer gleiche Menge Luft weggenommen hatte, wurde die Flasche jedesmal, ehe das schwefeligsaurer Gas hineingelassen wurde, sowohl luftleer, als mit Luft gefüllt, gewogen. Die Dichtigkeit des Ventils prüfte man jeden Tag, indem die luftleere Flasche auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt wurde, woselbst sie während einer halben Stunde, ohne von eindringender Luft eine Gewichtszunahme zu erleiden, stehen blieb.

Beim Wägen des schwefeligsaurer Gases kann ein zu geringes Resultat erhalten werden, wenn atmosphärische Luft demselben beigemischt ist, wodurch das spec. Gewicht des Gases vermindert wird. Ein einziger Umstand kann jedoch ein zu hohes Resultat

116 Berzelius über die Zusammensetzung

geben, wenn nämlich schwefligsaures Gas von der Schmiere im Zapfen absorbiert werden sollte; um mich davon zu überzeugen, wog ich, vor und nach dem Wägen des schwefligsauren Gases; in einigen Versuchen den Zapfen für sich allein, aber ich fand sein Gewicht ganz unverändert.

Wenn wir nun als mittleres Gewicht des schwefligsauren Gases 1,31 setzen, so ist $0,583 : 1,31 = 1,000 : 2,247$, und wenn in diesen 2,247 schwefligsaures Gas ein gleiches Volumen Sauerstoffgas, dessen Gewicht 1,10359 ist, enthalten ist: so würde der Schwefel im schwefligsauren Gas verbunden seyn mit 96,52 Th. statt mit 98,954 Th., wie aus der Zusammensetzung der Schwefelsäure folgt. Diese Abweichung ist zu groß, als daß sie einem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden könnte. Es ist ziemlich einleuchtend, daß das aus der Zusammensetzung der Schwefelsäure berechnete Resultat der Wahrheit am nächsten kommen müsse, und wir werden es weiterhin sowohl im nächsten Paragraph, als bei der Berechnung des Gewichts eines Partikels Schwefel, bestätigt finden; das Weitere hiervon im Folgenden:

Es ist nicht leicht zu entscheiden, worin die hier beobachtete Abweichung liegt; mehrere Chemiker geben an, daß das Volumen des Sauerstoffgases, indem es sich mit Schwefel zu schwefligsaurem Gas vereinigt, etwas vermindert werde, *Henry* giebt diese Verminderung zu $1/11$ an; aber ob dieses von der Bildung des Wassers, durch einen Wasserstoffgehalt im Schwefel, herrührt, oder ob das schwefligsaure Gas in diesem Fall eine Ausnahme von der für allgemein gehaltenen Regel macht; dieses müssen besondere Versuche darthun.

8. *Baryterde und ihre Salze mit Salzsäure und Schwefelsäure.*

a) 10 Gr. gegläthete, reine, salzsaure Baryterde, im Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung von krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd niedergeschlagen, gaben in einem Versuche, 13,806, und in einem andern 13,808 Gr. geschmolzenes, salzsaures Silberoxyd.

Salzsaure Baryterde besteht also aus:
 Salzsäure 26,37 — 100,00.
 Baryterde 73,63 — 279,226.

Wenn die Zusammensetzung der Baryterde nach der Sättigungscapacität der Salzsäure berechnet wird, so enthält sie 10,451 Proc. Sauerstoff.

b) 10 Gr. gegläthete, reine, salzsaure Baryterde gaben in zwei Versuchen 11,217 und 11,218 Gr. geglätheten schwefelsauren Baryt.

Schwefelsaure Baryterde besteht also aus:
 Schwefelsäure 34,357 — 100,00.
 Baryterde 65,643 — 191,07.

Wird die Zusammensetzung der Baryterde nach der Sättigungscapacität der Schwefelsäure berechnet, so enthält sie 10,443 Proc. Sauerstoff. Die Resultate dieser beiden Versuche sind also nur um $\frac{8}{1000}$ verschieden, und dürften sonach, als das möglichst genaue, Verhältniß angesehen werden.

B. *Untersuchung der Zusammensetzung einiger bisher weniger genau bekannten oxydirten Körper.*

1. *Die Säuren des Phosphors und ihre Sättigungscapacität.* Es giebt wenige Körper, welche der

118 Berzelius über die Zusammensetzung

Gegenstand so oft wiederholter und so ungleich ausgefallener Untersuchungen gewesen sind, wie die Phosphorsäure. *Lavoisier* verbrannte Phosphor im Sauerstoffgas, und fand, daß 100 Th. Phosphor sich dabei mit 154 Th. Sauerstoff vereinigen; *Davy* fand, daß sie 153 Th. aufnahmen. *Thomson* hatte in älteren Versuchen gefunden, daß sie 163,4 Th. aufnahmen, aber in späteren, mit mehrerer Genauigkeit angestellten Versuchen, fand er erst 121,28 und nachher 133,3; und *Rose* hatte gefunden, daß 100 Th. Phosphor 114 Th. Sauerstoff aufnehmen. In meinen älteren Versuchen, die Zusammensetzung der Phosphorsäure aus den phosphorsauren Salzen zu berechnen, glaubte ich gefunden zu haben, daß 100 Th. Phosphor, um zur Säure zu werden, 122,2 Th. Sauerstoff brauchen, und daß die Phosphorsäure 2 Mal so viel Sauerstoff wie die Base wodurch sie neutralisirt wird, enthalten müsse. Dieser Schluß schien mir aber späterhin, als ich damit verglich, daß der Phosphor auch eine phosphorige Säure hat, nicht wahrscheinlich, es gab daher dies zu einer langen Reihe von Versuchen, sowohl über die Zusammensetzung dieser Säuren, als über ihre Sättigungscapacität, Anlaß. Ich werde von diesen Versuchen in 4 Abtheilungen sprechen; α) Versuch, über die Zusammensetzung phosphoraurer Salze; β) Versuch, die Zusammensetzung der Phosphorsäure ausfindig zu machen; γ) Versuch über die Zusammensetzung und die Sättigungscapacität der phosphorigen Säure; und δ) Untersuchung des Zustandes, in welchem der Phosphor in seinen Verbindungen mit Metallen sich befindet.

α) Versuch über die Zusammensetzung phosphorsauren Salze.

Ich bediente mich zur Bereitung der schwerauflöslichen phosphorsauren Salze des phosphorsauren Ammoniaks, das aus reiner, mit kautischem Ammoniak gesättigter Phosphorsäure bereitet und so weit abgedampft war, daß die Auflösung kaum merklich das Lackmuspapier röthete.

1. Phosphorsaure Baryterde.

Neutrale. a) Eine Auflösung von salzsaurem Baryt wurde mit einer Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak vermischt, und der Niederschlag ausgewaschen und geglüht, 7,5 Gr. davon wurden vollkommen und ohne Ueberbleibsel, in Salpetersäure aufgelöst, woraus die Baryterde mit Schwefelsäure niederschlugen, und 7,798 Gr. geglüheter schwefelsaurer Baryt zu 5,188 Gr. Baryterde erhalten wurden. Die geseigte Flüssigkeit, mit kautischem Ammoniak gesättigt, gab keinen Niederschlag.

b) Krystallisiertes neutres phosphorsaures Baryt wurde, um die freie Säure auszuziehen, mit Wasser übergossen, das neutrale Salz hierauf gewaschen und geglüht; 2,2 Gr. davon, auf die so eben angeführte Art zerlegt, gaben 2,288 Gr. geglüheten schwefelsauren Baryt zu 1,602 Gr. Baryterde. Nach dem ersten dieser Versuche werden 100 Th. Phosphorsäure von 14,97 Th. Baryterde, und nach dem letzteren von 25,18 gesättigt und die Sättigungscapacität der Phosphorsäure ist 22,46 bis 22,5.

Saure phosphorsaure Baryterde. Die Phosphorsäure kann mit der Baryterde zwei Salze geben. Man

erhält dasjenige, welches den größten Ueberschuss an Säure enthält; wenn das neutrale Salz in mit Wasser verdünnter Phosphorsäure aufgelöst, die Auflösung geseiht und zur Syrupconsistenz abgedampft wird, wobei ein farbeloses Salz in deutlichen Krystallen anschießt. Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Löschpapier, welches man von Zeit zu Zeit unwechselte, getrocknet. Dieses Salz röthet das Lackmuspapier, schmeckt erst sauer, dann bitter, dem salzsäuren Baryt ähnlich; wird nicht in der Luft verändert, aber vom Wasser zersetzt, welches den Ueberschuss der Säure mit einem geringen Theil der Erde auszieht, und ein neutrales Salz, in der Form eines weißen Pulvers, unauflöslich übrig läßt. Werden die Krystalle bis zum Glühen erhitzt, so blähen sie sich auf, geben Wasser und lassen eine schwämmige Masse, dem gebrannten Alaun ähnlich, zurück. 100 Th. dieses Salzes verlieren im Glühen 11 Th. reines Wasser; die übrigen 89 Th. in Salpetersäure aufgelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen, geben 78,85 Th. geglüheten schwefelsäuren Baryt $\frac{100}{11}$ 46,49 Th. reiner Baryterde. Dieses Salz besteht also aus:

Phosphorsäure	42,51,
Baryterde	46,49,
Wasser	11,00.

11 Th. Wasser enthalten 9,707 Th. Sauerstoff und 46,49 Th. Baryterde enthalten 4,858 Th. Sauerstoff, welche $\frac{100}{11}$ 9,7167 der Sauerstoff der Erde macht also, eben so wie im salzsäuren Baryt, die Hälfte des Wassers aus. 100 Th. Säure sind in diesem Salze mit 109 Th. Baryterde vereinigt gewesen, und diese enthalten 11,59 Th. Sauerstoff, welches mit sehr

geringer Abweichung, halb so viel wie im neutralen Salze ist.

Man erhält das andere saure Salz, wenn die saure Auflösung des vorhergehenden mit Alkohol niedergeschlagen, und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen wird. Nach dem Trocknen ist es ein weißes, voluminöses Pulver, welches auf dieselbe Art wie das vorhergehende vom Wasser zersetzt wird. Es bläht sich im Brennen auf, giebt eine Portion Wasser, und wird eine schwammige Masse. 100 Theile dieses geglühten Salzes gaben 92,8 Th. geglühten schwefelsauren Baryt, welchen 60,917 Th. Baryterde entsprechen, 100 Th. Säure sind also mit 155,9 Th. Baryterde vereinigt gewesen, deren Sauerstoff 16,29, welches mit weniger Abweichung $1\frac{1}{2}$ Mal 11,59 und $\frac{3}{4}$ Mal 22,46 ist, so daß die Menge der Erde in dem am meisten sauren Salze die im weniger sauren und im neutralen Salze $1\frac{1}{2}$ und 2 Mal übertrifft.

Bei einigen Versuchen um zu erfahren, ob die Phosphorsäure nicht in einem noch höheren Verhältnisse mit der Baryterde vereinigt werden könne, fand ich, daß die Auflösung des sauren Salzes in freier Phosphorsäure keine bestimmten Verhältnisse hat, sondern nach den relativen Quantitäten der Säure und des Wassers variirt, und daß eine in der Kälte gesättigte Auflösung in verdünnter Phosphorsäure beim Erwärmen sich trübt und niedergeschlagen wird. Es scheint also, daß man sie eher zur Classe der Auflösungen, als zu chemischen Verbindungen, rechnen müsse.

Einige Versuche, ein basisches Salz aus Phosphorsäure und Baryterde zu erhalten, wollten anfangs nicht gelingen; aber ich fand nachher, daß, wenn eine saure Auflösung von phosphorsaurem Baryt mit

überschüssigem kaustischen Ammoniak niedergeschlagen wird, man ein basisches Salz erhält, welches sich immer gleich bleibt, und das nämliche Salz ist, dessen Analyse ich in älteren Versuchen, unter der Voraussetzung, daß es neutral sey, beschrieben habe *).

4 Gr. dieses geglüheten Salzes, in Salpetersäure aufgelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen, gaben 4,444 Gr. schwefelsauren Baryt, welche 2,9172 Gr. Baryterde entsprechen, dieses Salz besteht also aus:

Phosphorsäure	27,07	—	100,0
Baryterde	72,93	—	269,5

Diese 269,5 Th. Baryterde enthalten 28,24 Th. Sauerstoff, welches $1\frac{1}{4}$ so viel wie im neutralen Salze ist, so daß die Quantitäten Baryterde, welche mit einer gegebenen Quantität Phosphorsäure vereinigt werden können, sich wie 1, $1\frac{1}{2}$, 2 und $2\frac{1}{2}$ verhalten. Vermuthlich giebt es noch ein basisches Salz, worin die Quantität der Erde zu der im sauren Salze = 3:1 ist, aber ich habe es nicht darstellen können.

*) Gilbert's Annalen der Physik, Aug. 1811.

(Die Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

An die
Leser dieses Journals

VON

Prof. Döbereiner.

Durch die Abhandlung des Hrn. Prof. *Pfaff* in diesem Journal über die Scheidung der *Calcia* von der *Talcia* entdeckte ich, zu meinem grossen Befremden, daß ich in meinem kleinen Aufsätze über denselben Gegenstand überall, statt *kohlighsaures* (nämlich oxalsaures), kohlensäuerliches Ammoniak etc. geschrieben, und dadurch zu Prüfungen Anlaß gegeben habe, welche Geld und Zeit kosteten. Möge man mir diesen Fehler verzeihen. Wer so ununterbrochen und mit so viel Liebe experimentirt wie ich, wird wissen, daß beim nachherigen schnellen Aufzeichnen der Resultate oft so ein Fehler im Schreiben sich einschleicht. Freilich war der von mir begangene ein wenig derb, und Hr. *Pfaff* hatte vollkommen das Recht, mich dafür eben so zu behandeln.

Jena im Mai 1818.

In der
 dieser
 Prof. Dr.

Durch die Abhandlung des Herrn Dr. in die-
 sem Journal über die Bedeutung der Kette von
 der Kette abwärts ist, an welchem ersten Beleg
 den, das ich in meinem kleinen Ansatze über die
 selben (versteht sich) mit Köpfebenen (ähnlich
 als wären) Kettensystem der Abwärts der Kette
 den, und dadurch zu Prüfung u. d. d. d. d. d. d.
 welche Geld und Zeit Kosten. Ich bin nun die
 sen Fehler vermeiden. Wer so zu verstehen und
 mit so viel Liebe experimentirt wie ich, wird wissen,
 das beim nachträglichen Abgeben der Be-
 schreibung so ein Fehler im Schreiben nicht geschähe.
 Möglich war der von mir bezeugte ein wenig das
 und die Kette habe vollkommen das Recht, mich da-
 für eben so zu behandeln.

Louis im Mai 1813.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches

von
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

May 1818.

Barometer.

Mo- nats- Tag.	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	10 A.	27'' 0''' 07	4 F.	26'' 10''' 30	26'' 11''' 46
2.	6 F.	26 11, 62	6 A.	26 9, 16	26 10, 61
3.	10 F.	26 9, 00	6 A.	26 8, 28	26 8, 81
4.	4 F.	26 7, 81	10 A.	26 5, 71	26 6, 71
5.	10 A.	26 6, 77	8 F.	26 4, 93	26 5, 64
6.	10 A.	26 8, 58	6 A.	26 7, 27	26 7, 73
7.	10 F.	26 9, 47	6 A.	26 8, 73	26 9, 89
8.	8 F.	26 10, 02	6 A.	26 8, 98	26 9, 50
9.	10 A.	26 11, 37	4 F.	26 9, 73	26 10, 34
10.	8 F.	26 11, 72	6, 10, A.	26 9, 99	26 10, 88
11.	6 F.	26 9, 47	6 A.	26 8, 80	26 8, 87
12.	8, 10, A.	26 9, 72	5 F.	26 8, 62	26 9, 24
13.	10 F.	26 10, 16	6 1/2 A.	26 9, 44	26 9, 79
14.	6 F.	26 8, 69	6 A.	26 6, 15	26 7, 40
15.	10 A.	26 7, 65	6 F.	26 6, 73	26 7, 21
16.	10 A.	26 8, 39	6 F.	26 7, 69	26 8, 04
17.	10 A.	26 9, 35	5 F.	26 7, 95	26 8, 03
18.	8, 10, A.	26 10, 61	5 F.	26 8, 98	26 9, 91
19.	11 F.	26 10, 61	6 A.	26 10, 11	26 10, 40
20.	10 A.	26 11, 00	4 F. 6 A.	26 10, 47	26 10, 72
21.	10 A.	27 0, 48	4. 6 F.	26 11, 01	26 11, 38
22.	10 A.	27 1, 67	4 A.	27 0, 66	27 1, 0
23.	8 F.	27 2, 79	6 A.	27 2, 06	27 2, 4
24.	10 A.	27 3, 69	4 1/2 F.	27 2, 42	27 3, 0
25.	8, 10, F.	27 3, 89	6 A.	27 3, 30	27 3, 6
26.	6, 8, F.	27 3, 45	6 A.	27 2, 22	27 2, 85
27.	8 F.	27 2, 24	6, 8, A.	27 0, 94	27 1, 58
28.	4 F.	27 0, 36	6, 10, A.	26 10, 51	26 11, 56
29.	9 1/4 A.	26 10, 28	8. 10. F.	26 8, 75	26 9, 26
30.	10 A.	26 11, 28	4 F.	26 10, 28	26 10, 79
31.	10 A.	26 11, 78	6 F.	26 11, 05	26 11, 27
Im ganz. Mon.	den 25. F.	27 3, 89	den 5. F.	26 4, 93	26 10, 37

Thermometer.			Hygrometer.			W i n d e.	
Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium,	Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium,	Tag.	Nacht.
16,8	11,0	14,19	839	732	797,7	NNW, 2	NW. 1
17,4	6,3	13,51	818	727	775,2	ONO. 1	N. 1
17,2	7,7	13,38	815	612	737,6	NO. 1	NO. NW. 1
18,0	7,8	13,75	801	630	726,1	ONO. 1. 2	W. 1. 2
10,8	7,5	9,62	679	593	630,9	SW. 1	WSW. 1
14,6	6,2	10,85	822	621	748,6	SW. 2	NO. SO. 1
14,8	5,0	10,68	806	560	701,6	O. 1	N. SO. 1
18,0	6,5	15,45	853	640	767,1	OSO. 2	OSO. 1. 2
19,8	10,0	14,43	849	710	793,6	NW. 2. 3	NNW. 2
18,8	8,2	15,07	825	734	785,2	ONO. 1	O. NW. 1
17,7	10,2	14,64	817	667	741,7	NW. O. 1	NO. NW. 1
13,4	10,6	12,11	778	612	714,0	NW. 1. 2	NW. 1
14,3	8,0	11,29	802	635	696,3	NW. NO. 1	O. NW. 1
15,7	5,4	11,19	780	580	681,4	ONO. 1	WSW. 1. 2
7,5	5,4	6,54	710	630	662,1	WSW. 2	WSW. 1
10,7	6,2	8,01	742	630	690,6	WNW 1. 2	SW. 1
8,5	6,9	7,94	693	623	672,0	W. 1. 2	SW. 1. 2
9,7	6,5	7,70	672	586	635,5	SW. 1. 2	SW. SO. 1
14,7	7,0	12,01	801	522	717,4	O. 1	N. 1
16,2	7,0	12,97	837	612	760,7	NO. 1	NO. 1
14,0	6,6	11,04	824	672	782,3	NNO. 2	N. 2
11,6	4,0	8,65	850	735	807,5	NO. 1. 2	NO. 1. 2
12,6	4,0	9,46	856	776	824,6	ONO. 1. 2	NNW. 1
13,5	4,0	9,94	826	715	785,8	N. 1	N. 1
12,2	4,6	9,48	851	677	789,3	ONO. 2	NNO. 1
11,5	6,0	9,52	851	755	821,0	ONO. 2	NO. 2
14,0	6,0	10,85	865	784	831,4	ONO. 1. 2	NO. NW. 1
15,2	4,8	11,00	862	760	817,6	N. 1. 2	NNO. 1
7,3	4,0	5,62	693	645	668,3	NO. 1. 2	NNO. 1. 2
6,6	3,2	5,22	753	629	706,2	NO. 2	NO. 1
10,6	4,0	7,81	838	735	799,2	NO. 2	NO. NW. 1
19,8	3,2	10,72	865	522	744,08		

Monatag.

W i t t e r u n g.

Allgemeine Uebersicht der Witterung.

	Vormittags.	Nachmittags.	Nachts.	
1.	Schön.	Vermischt. Wind.	Schön. Trüb.	Heitere Tage
2.	Schön.	Verm. Gewitter.	Schön.	Schöne Tage
3.	Vermischt.	Wind. Regen.		Vermischte Tage
4.	Trüb. Wind.	Vermischt.	Heiter. Verm.	Trübe Tage
5.	Tr. Regen. Wind.	Vermischt.	Blitze. Verm. Trüb.	Tage mit Wind
6.	Schön. Wind.	Trüb. Regen.	Schön. Heiter.	Tage mit Sturm
7.	Tr. Nebel. Verm.	Vermischt.		Tage mit Nebel
8.	Schön. Wind.	Schön.	Trüb. Regen. Nebel.	Tage mit Regen
9.	Vermischt.	Schön. Wind.	Heiter.	Heitere Nächte
10.	Vermischt.	Vermischt. Wind.	Schön.	Schöne Nächte
11.	Trüb.	Schön.	Heiter. Wind.	Vermisch. Nächte
12.	Trüb.	Verm. Gewitt. Reg.	Vermischt. Blitze.	Trübe Nächte
13.	Trüb. Regen.	Trüb.	Regen. Nebel.	Nächte mit Wind
14.	Nebel. Vermischt.	Vermischt.	Trüb.	Nächte mit Sturm
15.	Trüb.	Verm. Gewitt. Reg.	Heiter. Nebel.	Nächte mit Nebel
16.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Nächte mit Regen
17.	Trüb. Regen.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind. Reg.	Gewitter, nahe u
18.	Regen.	Regen. Wind.	Trüb. Regen.	ferne
19.	Vermischt.	Schön.	Heiter.	Betrag des Regen
20.	Heiter.	Schön.	Heiter. Schön.	32,3 Linien.
21.	Heiter.	Heiter. Wind.	Heiter.	Betrag der Ausf
22.	Heiter. Wind.	Heiter.	Schön. Wind.	stung 108,5
23.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Linien.
24.	Schön. Wind.	Trüb.	Heiter.	Herrschende W
25.	Schön. Wind.	Vermischt. Wind.	Heiter.	de O, N, N
26.	Heiter. Wind.	Verm. entfern. Gew.	Vermischt.	Zahl der Beob
27.	Vermischt.	Vermischt.	Heiter.	tungen 312.
28.	Vermischt.	Trüb.	Verm. Trüb.	
29.	Trüb. Regen.	Regen. Wind.	Regen. Wind.	
30.	Tr. Regen. Wind.	Trüb.	Trüb. Schön.	
31.	Verm. Regen.	Schön. Wind.	Heiter. Vermischt.	

Anmerk. Die mittlere Barometerhöhe ist um $1\frac{1}{4}$ Lin. geringer als das wahre Mittel.

Die mittlere Temperatur um $2\frac{1}{5}$ Gr. niedriger als das eigentliche Mittel: Die mittlere Luftfeuchtigkeit kommt so ziemlich mit dem vieljährigen Mittel überein.

Sonnenflecken zeigten sich immer: die größten vom 10ten bis zu Ende

Versuche

die

Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper näher zu bestimmen, u. s. w.

von

I. Berzelius.

(Fortsetzung von S. 122.)

2. *Phosphorsaures Bleioxyd.*

Als ich mich zur Bereitung dieses Salzes einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd bediente, welches mit phosphorsaurem Ammoniak niedergeschlagen, gewaschen und geglühet wurde, erhielt ich Resultate, welche mehr von einander abwichen, als dafs man sie billigerweise Beobachtungsfehlern zuschreiben konnte: so gaben z. B. 100 Th. davon in einem Versuche 105,1 und in einem andern 104,2 Th. schwefelsaures Bleioxyd, und die Phosphorsäure sollte, nach diesen Versuchen, eine Quantität Bleioxyd sättigen, — deren Sauerstoff 23,25 bis 23,6, anstatt 22,46, wäre, welches ich beim neutralen Barytsalze gefunden habe. Ich fand

Journ. f. Chem. u. Phys. 25. Bd. 2. Heft.

endlich zufälligerweise, bei einem der vielen Versuche, welche zur Entdeckung der Ursache dieser Abweichung angestellt wurden, daß das erhaltene phosphorsaure Blei immer eine Menge chemisch vereinigtes salpetersaures Bleioxyd enthielt, welches im Glühen zersetzt wurde und salpetrige Säure entwickelte, weshalb das geglühetete Salz einen Ueberschuß an Bleioxyd enthielt. Es ereignete sich hierbei, daß der Niederschlag, welcher von den ersten Tropfen gebildet wurde, sich wieder auflöste, und die Flüssigkeit klar wurde. Wenn man mehr vom Sättigungsmittel zusetzte, blieb der Niederschlag unaufgelöst; er wurde wohl mit Wasser gewaschen, getrocknet und geglühet. 100 Th. dieses Salzes wurden durch Digeriren mit Schwefelsäure, welche man mit 4 Mal ihres Gewichts Wasser verdünnt hatte, zersetzt, Sie gaben in einem Versuche 103,2 und in einem andern 103,1 Th. schwefelsaures Bleioxyd *). Nach diesem besteht phosphorsaures Bleioxyd aus:

Phosphorsäure 24,158 — 100.

Bleioxyd 75,842 — 314.

welche 314 Th. Bleioxyd 22,517 Th. Sauerstoff enthalten, welches dem Sauerstoffgehalt des phosphorsauren Baryts so nahe wie möglich kommt.

Saures phosphorsaures Bleioxyd erhielt man, wenn eine siedendheiße Auflösung von salzsaurem Bleioxyd in eine Auflösung von saurem phosphorsauren Natron gegossen wurde. Die Flüssigkeit, mit kochendem Wasser gewaschen, behielt noch die Eigenschaft das

*) Schwefelsaures Bleioxyd enthält, nach den corrigirten Analysen, 73,562 Proc. Bleioxyd.

Lackmuspapier zu röthen, und dieses geschah auch noch nach dem Austrocknen; 3,872 Gr. dieses Salzes, durch Glühen vom Wasser wohl befreit, und mit Schwefelsäure zersetzt gaben 3,67 Gr. geglühetes schwefelsaures Bleioxyd, welche 2,7 Gr. Bleioxyd entsprechen, das Salz besteht also aus:

Phosphorsäure	30,269	—	100.
Bleioxyd	69,731	—	230,6.

aber diese 230,6 Th. Bleioxyd enthalten 16,53 Th. Sauerstoff, welcher mit dem Sauerstoff der Base in der weniger Säureüberschufs haltenden phosphorsauren Baryterde übereinstimmt. Ich habe kein Bleioxydsalz mit mehr Säureüberschufs, als das vorhin beschriebene hervorbringen können.

Basisch phosphorsaures Bleioxyd wurde erhalten, wenn noch nasses phosphorsaures Bleioxyd mit kaustischem Ammoniak digerirt, wohl gewaschen, getrocknet und geglüht wurde. 100 Th. davon gaben 112,09 Th. schwefelsaures Bleioxyd, welche 84,456 Th. Bleioxyd entsprechen. Dieses Salz besteht also aus:

Phosphorsäure	14,544.	—	100.
Bleioxyd	82,546	—	470.

aber 470 Th. Bleioxyd enthalten 33,7 Th. Sauerstoff, welches $1\frac{1}{2}$ Mal so viel wie der Sauerstoff im neutralen Salze ausmacht, denn $22,46 \times 1\frac{1}{2} = 33,69$.

Doppelsalz aus phosphorsaurem und salpetersaurem Bleioxyd. Bei einem der Versuche ein mit Phosphorsäure übersättigtes Bleioxydsalz zu erhalten, mischte ich zu einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd eine Auflösung von Phosphorsäure; die Flüssigkeit blieb klar, aber das Glas überzog sich nach einiger Zeit mit kleinen, klaren, harten Krystallkörnern welche herausgenommen und auf Filtrispapier getrock-

net wurden. Diese Krystalle waren in kaltem Wasser beinahe unauflöslich, aber sie wurden von kochendem Wasser zersetzt, so daß dieses salpetersaures Bleioxyd daraus zog und phosphorsaures Bleioxyd in der Form eines weissen Pulvers zurückliefs. Wurden die Krystalle erhitzt, so verknisterten sie mit Heftigkeit, gaben Wasser, entwickelten salpetrige Säure und stiefsen, bei noch höherer Temperatur, rothe Dämpfe aus. Nach dem Glühen blieb basisch phosphorsaures Bleioxyd, von gleicher Zusammensetzung als das, dessen Analyse ich so eben angeführt habe, zurück. Dieses Salz ist also so zusammengesetzt, daß das mit der Phosphorsäure vereinigte Oxyd doppelt so viel Sauerstoff, als das mit der Salpetersäure vereinigte, enthält.

Diese Neigung der Phosphorsäure, mit Salpetersäure Doppelsalze zu geben, findet nicht allein bei dem Bleioxyd, sondern auch bei dem Baryt Statt. Wenn man phosphorsaures Ammoniak mit salpetersaurem Baryt vermischt, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, welcher sehr schwer auszuwaschen ist; wird er zwischen Fließpapier geprefst, und nachher im Wasser gekocht, so wird er zersetzt; das Wasser löst salpetersauren Baryt auf, und läßt ein schweres Pulver von phosphorsaurem Baryt unaufgelöst zurück. Ich habe damit keinen analytischen Versuch angestellt.

3. *Phosphorsaures Silberoxyd.*

Wenn man zu einer Auflösung von krystallisirtem phosphorsauren Natron, welches immer alkalisch reagirt, eine Auflösung von krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd gießt, so erhält man einen schönen citrongelben Niederschlag, und das Liquidum wird sehr sauer, auch dann wenn ein großer Theil des phoe-

phorsauren Natrons unzerlegt bleibt. Das niedergeschlagene Silbersalz ist also nicht in demselben verhältnißmäßigen Sättigungszustande mit dem zur Bereitung desselben angewandten Salze, sondern es muß eine größere Quantität Base in Verbindung mit Phosphorsäure, als das phosphorsaure Natron, enthalten.

Das phosphorsaure Silberoxyd wurde, nach völligem Auswaschen und Trocknen, sehr stark erhitzt, wobei es nicht völlig $\frac{1}{2}$ Proc. an Gewicht verlor; es enthält also kein chemisch gebundenes Wasser. Es schmilzt beim Glühen, ist dann dem salzsauren Silberoxyd ähnlich, und verändert sich nicht an Gewicht.

6 Grammen phosphorsaures Silberoxyd, bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit erhitzt, wurden in Salpetersäure aufgelöst, und aus dieser Auflösung mit salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Das niedergeschlagene salzsaure Silberoxyd wog, nach dem Waschen und Schmelzen, 6,15 Gr. Derselbe Versuch wurde mit phosphorsaurem Silberoxyd, das mit phosphorsaurem Ammoniak bereitet war, mit gleichem Resultat wiederholt. Dieses Salz besteht also aus:

Phosphorsäure 17,074 Th. 100,0.

Silberoxyd 83,926 — 485,7.

diese 485,7 Th. Silberoxyd enthalten 33,46 Th. Sauerstoff und befinden sich demnach in demselben Sättigungszustande, wie das basische Bleisalz, dessen Analyse ich oben angeführt habe.

Um zu sehen, ob ein Ueberschuß von Säure ein neutrales phosphorsaures Silbersalz hervorbringen kann, wurde phosphorsaures Silberoxyd in Phosphorsäure aufgelöst: die Auflösung war gelb, und gab nach der Abdampfung kleine goldgelbe Krystallkörner. Diese Krystalle sowohl, als der noch unaufgelöste Theil des Sil-

134 Berzelius über die Zusammensetzung

bersalzes waren noch dasselbe basische Salz. Die saure Flüssigkeit setzte bei von selbst erfolgender Verdunstung kleine weisse, federförmige Krystalle ab, die nach Abgiefsen der Mutterlauge mit ein wenig Wasser ausgesüset wurden, wobei sie sich des gewöhnliche gelbe Salz zersetzten. Ich bin geneigt, jene Krystalle für ein neutrales phosphorsaures Silberoxyd zu halten, welches in diesem Falle vom Wasser, auf gleiche Art als salzsaures Antimonoxyd oder salpetersaures Wismuthoxyd, zersetzt zu werden scheint. — Aus diesem allen folgt also, daß das bisher bekannte phosphorsaure Silbersalz nicht ein neutrales, sondern ein basisches Salz sey.

4. Phosphorsaures Natron.

Es ist bekannt, daß, wenn man Phosphorsäure mit Natron so genau neutralisirt, daß keiner der Bestandtheile in der Auflösung vorwaltet, und diese Auflösung dann abdampft, das Salz schwerer wie vorher anschießt, und das angeschossene alkalisch reagirt, während in der Mutterlauge die Säure vorschlägt. Zu folgendem Versuche wurde ein krystallisirtes phosphorsaures Natron gewählt, dessen Auflösung, mit Salpetersäure versetzt, sich weder von salpetersaurem Silberoxyd, noch von salzsaurem Baryt trübte.

100 Th. wasserfreies phosphorsaures Natron wurden im Wasser aufgelöst, mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen und mit kohlensaurem Ammoniak vom Baryt befreit. Das gesammelte helle Liquidum nachher bis zur Trockne abgedampft und gegläht, gab 87 Th. salzsaures Natron, welche 46,40 Proc. Natron in 100 Th. des phosphorsauren Natrons entsprechen.

100 Th. wasserfreies phosphorsaures Natron wur-

den im Wasser aufgelöst, und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, wodurch man 222 Th. phosphorsauren Baryt, welche 53,6 Th. Phosphorsäure gleich kommen, erhielt. Das geglühete Salz besteht also aus:

Phosphorsäure	53,6	—	100
Natron	46,4	—	86,53

und diese 86,53 Th. Natron enthalten 22,2 Th. oder mit geringer Abweichung, eben so viel Sauerstoff, als wir im neutralen phosphorsauren Baryt und im neutralen Bleioxydsalze gefunden haben.

Das krystallisirte phosphorsaure Natron verlor durch Verwitterung, in mehreren Versuchen, 61; 62 bis 63 1/2 Proc. an Gewicht. Man kann schwerlich zwei gleiche Resultate erhalten, weil das Salz an einer Stelle schon zu zerfallen anfängt, während es an der andern noch nicht trocken geworden ist. Wenn wir diesen Verlust der Wahrheit am nächsten annehmen, so besteht dieses Salz aus:

Phosphorsäure	20,33
Natron	17,67
Wasser	62,00

Der Sauerstoff des Natrons ist 4,534 und derjenige des Wassers 54,71, aber $4,534 \times 12 = 54,4$; man ersieht also daraus, daß das Krystallwasser in diesem Salze 12 Mal den Sauerstoff der Base enthält.

Bei einem Versuche aus mit Phosphorsäure übersättigtem Natron, durch Fällung mit Alkohol, ein den weniger sauren Salzen von Bleioxyd und Baryt analogeres Salz hervorzubringen, fand ich, daß das Salz, welches vom Alkohol niedergeschlagen wird, eine größere Menge Säure enthält, und daß es vermuthlich das mit Säure völlig übersättigte Salz sey, obgleich ich die Untersuchung nicht so weit ausdehnte, um

136 Berzelius über die Zusammensetzung

mit Gewißheit sagen zu können, daß es sich so verhalte.

Wenn man zu einer Auflösung von phosphorsaurem Natron ungelöschten Kalk setzt: so wird sie stark alkalisch, ohne jedoch ihren ganzen Gehalt an Phosphorsäure zu verlieren. Ob dieses nur eine unvollkommene Zersetzung sey, oder ob es ein basisch phosphorsaures Natron giebt, habe ich nicht ausfindig machen können.

Das Ammoniak giebt mit der Phosphorsäure wenigstens 3 verschiedene Salze: ein saures, ein neutrales und ein basisches. Das letztgenannte ist im Wasser schwer auflöslicher als jedes der erstgenannten, und man erhält es, wenn eine nicht gar zu verdünnte Auflösung des neutralen Salzes, mit kaustischem Ammoniak in Ueberschuß vermischt wird. Es setzt sich dann als eine weiße Salzmasse ab, und verwandelt nicht selten das Liquidum in ein dickes Magma. Wird die Flüssigkeit ausgepresst, so kann das Salz in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Der freien Luft ausgesetzt verfliegt das überschüssige Ammoniak, und läßt das neutrale Salz zurück.

5. Phosphorsaure Kalkerde.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Kalkerde sind in so mancher Hinsicht interessant, daß eine ausführliche Untersuchung ihrer Zusammensetzung gewiß Aufmerksamkeit verdient. Phosphorsaure Kalkerde kommt besonders in zwei Formen in der Natur vor, nämlich als Knochenerde, und als ein eigenes Fossil, gewöhnlich Apatit genannt. Von dem letztgenannten haben wir eine Analyse von *Klaproth*, nach welcher 100 Th. Phosphorsäure 116,15 Th. Kalkerde

sättigen, welche 32,5 Th. Sauerstoff enthalten. Wenn man bedenkt, daß *Klaproth* den ganzen Verlust in seinem Versuch auf Rechnung der Phosphorsäure setzt, und daß also der Gehalt des Kalks etwas höher ausfallen müßte, so ist es einleuchtend, daß der fossile phosphorsaure Kalk in demselben Sättigungszustande als basisch phosphorsaures Bleioxyd und als das gelbe phosphorsaure Silberoxydsalz sich befindet, und daß es also eine basische phosphorsaure Kalkerde ist.

Um das neutrale Salz kennen zu lernen, tröpfelte ich eine Auflösung von krystallisirtem phosphorsäuren Natron in eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde, wobei sich ein Niederschlag bildete, welcher nach einigen Augenblicken ein krystallinisches Ansehen erhielt, und das Liquidum, worin noch ein Ueberschuß von salzsaurer Kalkerde war, hatte die Eigenschaft erhalten, auf Lackmuspapier sauer zu reagiren; obgleich die eingetropfelte Auflösung von phosphorsäurem Natron, wie gewöhnlich, alkalisch reagirte. Dieser Umstand zeigt, daß in dem niedergeschlagenen phosphorsäuren Kalk die Kalkerde in einem größern Verhältnisse enthalten ist, als das Natron in dem phosphorsäuren Natron. Der erhaltene Niederschlag ist leicht auszuwaschen, nach dem Trocknen staubig, und zeigt sich unter dem Vergrößerungsglass als eine Menge kleiner Krystallnadeln, welche an den Enden oft in zwei oder drei noch feinere gespalten sind.

100 Th. dieses wohl getrockneten Salzes verlieren im Glühen 22,68 Th. Wasser. Die rückständigen 77,32 Th. löste man in Salzsäure auf, und verdünnte die Auflösung mit Alkohol, bis ein Niederschlag sich zu zeigen anfing, worauf eine Mischung aus Alkohol und concentrirter Schwefelsäure zugesetzt wurde, so

136 Berzelius über die Zusammensetzung

lange als noch etwas niedriger. Die niedergeschlagene schwefelsaure Kalkerde wurde mit Alkohol wohl gewaschen, getrocknet, gegläht, und wog 85,4 Th., welche 35,425 Th. reiner Kalkerde entsprechen.

Dieses Salz besteht also aus:

Phosphorsäure 41,90 — 100,00.

Kalkerde 35,42 — 84,53.

Wasser 22,68

Der Sauerstoff in 22,68 Th. Wasser ist 20, und in 35,42 Th. Kalkerde 9,97, welche $\times 2 = 19,83$, woraus man also ersieht, daß das Wasser in diesem Salze, eben so wie im krystallisirten Gypse, 2 Mal so viel Sauerstoff als die Kalkerde enthält. Aber der Sauerstoff, welcher sich in 84,53 Th. Kalkerde befindet, ist 23,568, welches also mehr beträgt, als herauskommen würde, wenn die neutrale phosphorsaure Kalkerde auf eine den andern phosphorsauren Salzen verhältnißmäßige Weise zusammengesetzt wäre. Die Abweichung ist indessen doch zu unbedeutend, als daß sie einem mit den chemischen Proportionen zusammenhängenden Umstande zugeschrieben werden könnte. Ich bin lange unsicher gewesen, wie diese Art der Abweichung von der Analogie mit andern Salzen erklärt werden könne, nachdem ich mich vollkommen überzeugt hatte, daß sie nicht von einem Fehler in der Analyse abhing. Ich glaube jetzt nach gehöriger Erwägung aller Umstände, daß die Ursache davon die folgende sey: Die Phosphorsäure hat, wie wir sogleich sehen werden, eine große Neigung, ein basisches Salz mit geringerem Ueberschuße an Base, als im Apatit, zu bilden, welches Salz sich gerne vorzugsweise bildet, wenn Kalk und Phosphorsäure im aufgelösten Zustande zusammenkommen, und warum, beim

Versuche das neutrale Salz durch Niederschlag zu bereiten, immer eine geringe Menge gebildet wird, die sich mit jenem niederschlägt, wodurch die Flüssigkeit, worin der Niederschlag erfolgte, die Eigenschaft erhält, das Lackmuspapier zu röthen. Diese Neigung der Phosphorsäure, eine basische Verbindung mit der Kalkerde zu bilden, ist so stark, daß wenn man das neutrale Kaltsalz mit einer concentrirten Auflösung von salzsaurem Kalke, destillirt, es von dieser Kalkerde aufnimmt, und das überdestillirende Wasser eine Menge freier Salzsäure enthält.

Wir werden jetzt dieses basisch phosphorsaure Kaltsalz, welches von allen phosphorsauren Salzen das merkwürdigste ist, kennen lernen. Wenn man statt eine Auflösung von phosphorsaurem Natron in eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde zu tröpfeln, umgekehrt die salzsaure Kalkerde ins phosphorsaure Natron hineintröpfelt, so daß das Liquidum einen Ueberschuß des letzteren enthält, so entsteht ein ganz anderer Niederschlag. Die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwindet nach und nach, und sie wird neutral. Der erhaltene Niederschlag ist gelatinös, wie eben niedergeschlagene Thonerde, er nimmt einen großen Raum auf dem Filtrum ein, ist schwer auszuwaschen, und unter dem Vergrößerungsglase beobachtet, zeigt er sich nur in kleinen schleimigen Körnern ohne alle Zeichen einer Krystallisation oder einer bestimmten Gestalt. Nach dem Trocknen bildet er weiße, harte, zusammengebackene Klumpen, welche nicht im Glühen verändert werden.

100 Th. dieses geglüheten Salzes, in Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol auf vorbergenannte Art zersetzt, gaben 124,6 Th. geglühete

140 Berzelius über die Zusammensetzung

schwefelsaure Kalkerde, welche 51,68 Th. reiner Kalkerde gleich kommen. Dieses Salz besteht also aus:

Phosphorsäure 48,32 — 100.

Kalkerde 51,68 — 107.

Diese 107 Th. Kalkerde enthalten 30 Th. Sauerstoff, welches beim ersten Anblick nicht in irgend einem Zusammenhange mit den Verhältnissen, in welchen wir die Phosphorsäure mit andern Basen vereinigt gefunden haben, zu stehen scheint. Dieses mußte natürlicherweise eine genaue Untersuchung veranlassen, ob das hier untersuchte Salz in der That eine eigene Vereinigung, oder ob es bloß ein durch die Art seiner Bereitung zufälligerweise entstandenes Gemenge aus zwei andern Salzen sey. Ich lösete daher etwas phosphorsaure Kalkerde in Salzsäure auf, und schlug sie mit Aetzammoniak in Ueberschuß nieder. Der Niederschlag wurde gegläht, und auf vorher angeführte Art mit Schwefelsäure zerlegt. 100 Th. davon gaben 124,8 Th. Gyps. Ein anderer Theil desselben Niederschlages wurde noch im nassen Zustande mit einer großen Quantität concentrirtem Aetzammoniak übergossen, damit digerirt, nachher getrocknet und analysirt, wobei man das nämliche Resultat erhielt; der Ueberschuß des Ammoniaks kann also nicht ein mehr basisches Salz hervorbringen als das ist, welches man beim Niederschlagen des phosphorsauren Natrons mit salzsaurer Kalkerde erhält.

Die phosphorsaure Kalkerde in den Knochen der Thiere, in den Bedeckungen verschiedener Schalthiere, und in der Asche von Gewächsen, befindet sich in demselben Sättigungszustande. Ich zerstieß einen trocknen Knochen zu grobem Pulver, und löste 10 Grammen davon in einem tarirten gläsernen Kolben

auf, der mit einer ebenfalls tarirten Ableitungsröhre für das entweichende Gas versehen war, in welcher sich salzsaurer Kalk befand. Nach der Auflösung des Knochenpulvers hatte der Apparat 0,17 Gr. am Gewicht durch die entwichene Kohlensäure verloren. 10 andere Grammen desselben Knochenpulvers wurden zu Asche verbrannt, in Salzsäure aufgelöst und mit überschüssigem kaustischen Ammoniak gefällt; das Niederschlagene war das vorhin beschriebene Salz, welches aufs Filtrum genommen und gewaschen wurde. Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde mit basisch kohlensaurem Kali, kohlensaure Kalkerde niederschlagen, welche 0,385 Gr. wog, und 0,169 Gr. Kohlensäure enthielt. Dieser Versuch zeigt also, daß die Knochen aus der vorhin beschriebenen basisch phosphorsaurer Kalkerde mit kohlensaurer Kalkerde bestehen; denn sonst hätte die in der Auflösung übriggebliebene Kalkerde, nicht gerade der in den Knochen befindlichen Kohlensäure, entsprechen können.

Dieses merkwürdige Salz ist so zusammengesetzt, daß die Phosphorsäure darin $1\frac{1}{3}$ Mal so viel Kalkerde als im neutralen Salze enthält; denn die Base in den neutralen Salzen hält auf 100 Th. Säure, 22,5 Th., und in diesem 30 Th. Sauerstoff; es ist aber $22,5 \times 1\frac{1}{3} = 30$.

Um ausfindig zu machen, ob die Kalkerde mit der Phosphorsäure gleiche saure Verbindungen wie mit der Baryterde und mit dem Bleioxyd bildet, schlug ich eine saure Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde mit Alkohol nieder und wusch den Niederschlag nachher mit Alkohol. Nach dem Trocknen bildet sie ein weißes leichtes Pulver, welches säuerlich schmeckt, das Lackmuspapier röthet und vom Wasser zersetzt

142 Berzelius über die Zusammensetzung

wird, indem diese Phosphorsäure mit wenig Kalkerde auflöst und ein neutrales Salz zurückläßt. Eine Portion dieses sauren Salzes wurde in Salpetersäure aufgelöst und mit Aetzammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag wog nach dem Glühen 0,75 Gr. Das mit Ammoniak niedergeschlagene wurde durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit, und nachher mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, welches 2,12 Gr. basisch phosphorsaures Silberoxyd gab. Jeder dieser Niederschläge enthielt 0,36 Gr. Phosphorsäure; dieses Salz ist folglich so zusammengesetzt, daß die Kalkerde darin mit doppelt so viel Phosphorsäure als in der Knochenerde, vereinigt ist, oder 100 Th. Säure sättigen darin $53 \frac{1}{2}$ Th. Kalkerde, d. i. $\frac{2}{3}$ Mal so viel wie im neutralen Salze.

Als man neutrale phosphorsaure Kalkerde mit verdünnter Phosphorsäure macerirte, trug sich's mehreremals zu, daß sie in eine zähe, elastische, kleberichte Masse verwandelt wurde, welche sauer schmeckte, und an den Zähnen klebte. Während des Trocknens wurde diese Masse gelblich, halb durchsichtig, bekam lauter Spalten, und war leicht zu pulverisiren. Sie wird langsam von reinem Wasser zersetzt, und läßt ein neutrales Salz unaufgelöst zurück. Ich lösete etwas von diesem Salze in Salpetersäure auf, schlug die Auflösung mit Aetzammoniak nieder, seihete sie, und setzte nachher salzsaure Kalkerde hinzu. Die beiden Niederschläge wogen gleich viel; dieses Salz hatte also gleiche Zusammensetzung, wie das mit Alkohol niedergeschlagene. Es glückte nicht immer das zähe, gummiartige, saure Salz hervorzubringen; ich weiß nicht, wovon dessen Bildung abhängt, und kann

daher keine Vorschrift geben, wie es mit Sicherheit erhalten werden kann.

Es ist bekannt, daß eine concentrirte Auflösung von saurer phosphorsaurer Kalkerde der unmerklichen Verdunstung ausgesetzt, ein krystallisirtes saures Salz bildet; ich habe dasselbe nicht analysirt, aber ohne Zweifel wird die Erde darin mit doppelt so viel Phosphorsäure als im neutralen Salze vereinigt seyn.

Gesättigte Auflösungen von phosphorsaurer Kalkerde in Phosphorsäure enthalten sehr ungleiche Portionen Kalkerde, je nachdem die Säure mehr oder weniger verdünnt ist, eben so wie die sauren Auflösungen von phosphorsaurem Baryt in Phosphorsäure, und sie können nicht als bestimmte Verbindungen, sondern bloß als Auflösungen angesehen werden.

Es wird dem Leser nicht entgangen seyn, daß die Phosphorsäure in den angeführten Salzen, sowohl mit Baryterde als mit Kalkerde Verbindungen eingeht, die nach geringeren Verhältnissen von einander abweichen, als man bisher bei irgend einer andern Säure beobachtet hat, und daher sehr merkwürdige Ausnahmen von den gewöhnlichen Verbindungsverhältnissen bilden. Wir wollen hier eine Vergleichung zwischen den Verbindungen dieser beiden Erdarten mit Phosphorsäure anstellen, indem wir einen basisch phosphorsaurén Baryt von einer dem Apatit analogen Zusammensetzung annehmen.

Wenn die Menge Säure immer dieselbe ist, so verhalten sich die von ihr aufgenommenen Mengen

	Baryt	Kalk
im sauren Salz	1	1
im sauren Salz mit Alkohol	1 1/3	1 1/3
im neutralen Salz	2	2

144 Berzelius über die Zusammensetzung

	Baryt	Kalk
im ersten basischen Salz	2 1/2	2 2/3
im zweiten basischen Salz	3	3

Wenn, im Gegentheil, die Quantität der Erde dieselbe ist, verhält sich die Säure auf folgende Art:

	Salz der Baryterde.	Salz der Kalkerde.
Im zweiten basischen Salze	1,0.	1,000.
— ersten basischen Salze	1,2.	1,125.
— neutralen Salze	1,5.	1,500.
— sauren Salze mit Alkohol	2.	2,250.
— sauren Salze im Maximum.	3.	3,000.

Man findet leicht, daß die Abweichungen hier bloß auf den dazwischen liegenden Salzen vorkommen, deren Existenz schon für die Salze anderer Säuren ungewöhnlich ist, und man sieht auch ein, daß sich diese Progressionen nicht unter die Regel für die Verbindungen oxydirter Körper bringen lassen, von denen die Phosphorsäure, wie wir sogleich sehen werden, eine merkwürdige Ausnahme macht.

Es wäre gewiß zu früh eine Muthmaßung über die Ursache dieser Abweichungen der Phosphorsäure von der Analogie mit den Vereinigungen anderer Säuren mit den Basen, zu wagen; ich kann es jedoch nicht unterlassen, die Bemerkung zu machen, daß die Natur bisweilen von allgemein gültigen Gesetzen abweicht, um bestimmte Endzwecke zu erreichen. Es ist z. B. ein allgemeines Gesetz, daß Körper von der Wärme ausgedehnt werden; aber das Wasser macht davon eine Ausnahme, indem es sich im Erwärmen von 0° bis 4 1/3° zusammenzieht, oder wenn es von 4 1/3° bis 0° abgekühlt wird, sich ausdehnt. Hievon führt es ohne Zweifel her, daß unsere Seen und Flüsse

im Winter flüssig bleiben; denn ohne diesen Umstand würden sie wahrscheinlich auf einmal bis in den Grund hinab zufrieren. Phosphorsäure und phosphorsaure Kalkerde gehen als hauptsächlich Bestandtheile in die Körper der Thiere und Gewächse ein, und das Kalksalz, welches man im thierischen Organismus findet, ist es eigentlich, welches in seiner Zusammensetzung von der Analogie mit andern Salzen abweicht; man könnte daher möglicherweise vermuthen, daß es gebildet sey nach dem Princip für die Zusammensetzung der organischen Natur, aus mehreren Partikeln Säure mit mehreren Partikeln Base zu einem zusammengesetzten Partikel, so wie ich es in den Versuchen über die Zusammensetzung der organischen Natur auseinander zu setzen gesucht habe. Wäre diese Muthmaßung richtig, so liefse sich die Möglichkeit der bei diesen Salzen beobachteten ungewöhnlich kleinen Sprüngen vom Einem zum Andern, leicht einsehen.

β) Versuche über die Zusammensetzung der Phosphorsäure.

Es hat große Schwierigkeiten den Phosphor so zu Phosphorsäure zu oxydiren, daß solche mit Sicherheit gewogen werden kann. Ich glaubte zu finden, daß es am besten gelingen würde, wenn ein Metallsalz von bekanntem Säuregehalt durch Phosphor reducirt, und das Metall nachher gewogen würde. Ich wandte deshalb Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd im Wasser und im Aetzammoniak, und von salzsaurem Silberoxyd in Aetzammoniak an, aber vergebens. Dagegen glückte es mir so ziemlich, mit neutralen Auflösungen von salzsaurem Goldoxyd und

146 Berzelius über die Zusammensetzung

mit schwefelsaurem Silberoxyd. Ich fand jedoch, daß Siedhitze gegen das Ende der Operation nöthig war, weil sonst etwas phosphorige Säure in der Flüssigkeit übrig blieb, wodurch die Quantität des niedergeschlagenen Metalls etwas zu geringe ausfiel. Die größte Schwierigkeit bei diesen Versuchen bestand darin, den Phosphor zu wägen, und solchen, ohne daß er sich auf Kosten der Luft oxydiren konnte, in die Flüssigkeit zu bringen. Diefes wurde indessen auf folgende Art bewerkstelliget: Eine 10 bis 12 Zoll lange gläserne Röhre wurde an dem einen Ende zugeschmolzen, und mit einem Knopf oder Ohr versehen; den Phosphor legte man hierauf in die Röhre hinein, erhitzte ihn darinnen, um alle flüchtigen Materien fortzujagen, und liefs ihn dann eine Weile in warmem Wasser stehen, damit der rothe Bodensatz, welcher sich gewöhnlich im geschmolzenen Phosphor zeigt, sich auf die Oberfläche ablagern konnte. Nachdem der Phosphor steif geworden war, kühlte man die Röhre in einem Eisgemische ab, worauf der Phosphor hart und spröde wurde. Nachher wurde ein Strich mit einer Feile auf die Röhre, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll vom zusammengeschmolzenen Ende gemacht, und die Röhre mit dem Phosphor abgebrochen. (Wenn man die Röhre vorher nicht abgekühlt hatte, so ging der Phosphor nicht entzwei, sondern zündete sich gewöhnlich, wenn man ihn zerreißen wollte, an.) Die Röhre wurde nachher schleunig auf einer guten Wage gewogen, wobei ich fand, daß sie eine ganze Minute auf der Wage liegen konnte, ohne daß das Gewicht sich durch Oxydierung des offenen Endes merklich veränderte. Zum Wägen wurde hingegen nicht mehr als eine halbe Minute verwandt. Hierauf wurde ein Tropfen Waa-

ser vor dem Phosphor ins abgebrochene Ende der Röhre gebracht, ein Platinadrah in das Ohr des zugeschmolzenen Endes befestigt, und die Röhre in die Metallaufösung, welche vorher so weit erwärmt war, daß der Phosphor sogleich schmolz und heraufstiegs, eingetaucht, wornach die Röhre herausgenommen, gewaschen und gewogen wurde. Das Gewicht der leeren Röhre von dem der mit Phosphor gefüllten, abgezogen, gab das Gewicht des Phosphors.

Die zu diesen Versuchen angewandten Goldauflösungen waren zur Trockne abgedampft worden, und ließen beim Wiederauflösen im Wasser etwas salzsaures Goldoxydul fallen, zum Beweis, daß sie weder Salpetersäure noch freie Salzsäure enthielten. Das niedergeschlagene Gold wurde so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis letzteres, nach einer Digestion von mehreren Stunden, vom salpetersauren Silberoxyd nicht mehr getrübt wurde.

Das schwefelsaure Silber wurde in fester Form, mit kochendem Wasser übergossen, angewandt, und das reducirte Silber erst mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann mit Aetzammoniak gewaschen, so lange dieses etwas auszog. Die metallischen Niederschläge wurden angewaschen, und in einem Platintiegel geglühet.

- a) 0,829 Gr. Phosphor reducirten 8,714 Gr. Gold, welche 1,0524 Gr. Sauerstoff entsprechen.
- b) 0,754 Gr. Phosphor reducirten 7,93 Gr. Gold = 0,9579 Gr. Sauerstoff.
- c) 0,8115 Gr. Phosphor reducirten 13,98 Gr. Silber, welche 1,0343 Gr. Sauerstoff gleich kommen.

Nach diesen Versuchen besteht die Phosphorsäure aus:

148 Berzelius über die Zusammensetzung

	a.		b.		c.	
Phosphor	44,066.	100,00.	44.	100.	43,965.	100,00.
Sauerstoff	55,934.	126,93.	56.	127.	56,035.	127,45.

Wenn man nun diese Zahlen mit dem Sauerstoff in den Quantitäten der Base, womit die Säure sich vereinigt, vergleicht, so findet man, daß der Sauerstoff der Säure kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem Sauerstoff in der Base ist, außer in dem mit Säure in Maximum übersättigten Salze, worin die Säure, mit geringer Abweichung, 5 Mal den Sauerstoff der Base enthält, und in dem mit Ammoniak gebildeten basischen Barytsalze, worin der Sauerstoff der Säure zweimal so viel beträgt als der in der Base. In den Salzen, welche für die meisten Basen gemeinschaftlich zu seyn scheinen, nämlich in den zwei sauren Salzen, in dem neutralen und basischen Salz im Maximum, ist der Sauerstoff der Base ein Bruch von dem in der Säure, nämlich $\frac{1}{5}$, $\frac{5}{10}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$. Wenn der Phosphor, so wie wir es vom Stickstoff zu vermuthen Veranlassung haben, eine Portion Sauerstoff enthielte, welche $\frac{1}{5}$ von dem beträgt, die er um zur Säure zu werden, braucht: so würden alle diese Anomalien verschwinden, und die Säure enthielt in diesen Salzen 6, 4, 3 und 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base, womit sie in allen diesen ungleichen Graden der Sättigung vereinigt ist. In den vier Salzen des Bleioxyds mit Salpetersäure, welche jetzt bekannt sind, ist der Sauerstoff des Bleioxyds $\frac{1}{5}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{4}$ und $\frac{6}{5}$ so groß wie in der Säure, wenn man den im Stickstoff wahrscheinlich befindlichen Sauerstoff nicht rechnet; bringet man aber diesen mit in Anschlag, so hält die Base $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ und gleichen Sauerstoff der Säure. Die Phosphorsäure unterscheidet sich darin

von der Salpetersäure, daß die Salze, worin die Säure 5 Mal den Sauerstoff der Base enthalten, sauer sind, und einen Theil der Säure, mit einer sehr schwachen Verwandtschaft, zurückhalten. Diese Salze sind hingegen bei der Salpetersäure neutral, und werden von ihr vorzugsweise gebildet. Die Salpetersäure giebt, so viel bis jetzt bekannt, keine Salze, welche nicht unter die Regel für die Verbindungen oxydirter Körper gebracht werden könnten, wenn man den Sauerstoffgehalt des Stickstoffs in die Rechnung mit aufnimmt; die Phosphorsäure hingegen giebt mit der Baryterde ein, und mit der Kalkerde zwei Salze, welche auch in dem Fall, daß der Phosphor Sauerstoff enthielte, eine Ausnahme von dieser Regel zu bilden fortfahren, und welche ebenfalls unter andern jetzt bekannten unorganischen Zusammensetzungen nichts entsprechendes oder damit analoges haben.

Aber dieser Ausnahme ungeachtet, kann es nicht ohne großes Interesse seyn, bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung der Phosphorsäure, die Möglichkeit eines Sauerstoffgehalts im Phosphor zu berücksichtigen, wodurch die Phänomene doch im Ganzen weniger anomal werden, und näher mit dem übereinstimmen, was in den mehrsten andern unorganischen Zusammensetzungen Statt findet.

Wenn der Stickstoff als ein einfacher Körper betrachtet wird, so verhält sich der Sauerstoff in der Säure, zum Sauerstoff in der unvollkommenen Säure, wie 5 : 3; wird er ebenfalls als ein Oxyd betrachtet, so ist das Verhältniß wie 3 : 2, eben so wie bei den Säuren des Schwefels und des Molybdäns. Es ist einleuchtend, daß, wenn das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in den Säuren des Phosphors ebenfalls wie

150 Berzelius über die Zusammensetzung

5 : 2 ist, alle Veranlassung, einen Gehalt von Sauerstoff im Phosphor zu vermuthen, wegfällt; aber ist das Verhältniß wie 5 : 3, so hat man etwas mehr Grund zu dieser Vermuthung, obgleich sie dadurch kein sehr großes Gewicht erlangt. Aus *Davy's* Versuchen folgt, daß das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff in den Säuren des Phosphors = 2 : 1 ist, und nach *Gay Lussac* ist es = 3 : 2. Um das wahre Verhältniß ausfindig zu machen, halte ich es für's leichteste, die beiden Verbindungen aus Salzsäure und Phosphorsäure zu analysiren, welche man beim Destilliren des Phosphors mit salzsaurem Quecksilberoxydul, oder durch Oxydation des erstern auf Kosten des oxydirten salzsauren Gases erhält.

Ich bereitete daher eine Portion der liquiden Verbindung von Salzsäure und phosphoriger Säure, und setzte sie einem Strom von oxydirtem salzsaurem Gas aus, bis sie eine feste Form angenommen hatte; nachher wurde die derbe Masse in einer kleinen Retorte, zum Vertreiben alles Rückstandes der flüchtigeren salzsauren phosphorigen Säure erhitzt. Eine an Gewicht unbestimmte Portion der salzsauren Phosphorsäure wurde unter Wasser gebracht mit der Vorsicht, daß kein salzsaures Gas sich daraus entwickeln könnte. Sie lösete sich im Wasser mit Heftigkeit auf, wurde nachher mit Salpetersäure vermischt, und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde auf's Filtrum genommen und wohl gewaschen. Das durchgeseihete wurde, so nahe wie möglich, mit Aetzammoniak neutralisirt, wobei sich eine Portion phosphorsaures Silberoxyd zu Boden setzte; hierauf setzte man salpetersaures Silberoxyd so lange hinzu, als noch etwas niederfiel, und sammelte den Nieder-

schlag auf einem Filtrum und wusch ihn aus. Die beiden Niederschläge wurden getrocknet, und zum Verjagen aller Feuchtigkeit erhitzt. Ich erhielt auf diese Weise 3,4 Gr. Silberoxyd; folglich besteht diese Vereinigung aus:

Salzsäure 65,6 — 100,00

Phosphorsäure 34,4 — 52,44

aber in diesen 52,44 Th. Phosphorsäure müssen sich 29,184 Th. Sauerstoff befinden; es muß daher die Phosphorsäure, nach dieser Probe, 55,65 Proc. Sauerstoff enthalten, welches nur um $\frac{1}{3}$ Proc., von den vorher angeführten Proben, abweicht.

γ. Versuche über die Zusammensetzung und die Sättigungs - Capacität der phosphorigen Säure.

Ich bereitete etwas salzsaure phosphorige Säure, indem ich Dämpfe von Phosphor in einer gläsernen Röhre über erhitztem sehr grob pulverisirten salzsauren Quecksilberoxydul streichen liefs. Die Vorlage, worin das Liquidum gesammelt wurde, war so vorgerichtet, daß das letztere abdestillirt werden konnte, wodurch es von dem zugleich mit übergegangenen Phosphor befreit wurde *).

Die salzsaure phosphorige Säure wurde in eine

*) Bei diesen Versuchen erhielt ich immer in der Röhre, wo das Quecksilber gelegen war, eine rothe Materie, dem Zinnober ähnlich, welche auch nach Verlauf von zwei Jahren sich in der Luft nicht verändert hatte, und Phosphor-quecksilber, mit ein wenig unzersetztem Calomel vermengt, zu seyn schien.

kleine trockene, mit ihrem Stöpsel genau gewogene, gläserne Flasche gegossen und darin gewogen; nachher öffnete man die Flasche und setzte sie in eine größere bis zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser angefüllte Flasche, welche mit einem gläsernen Stöpsel luftdicht verschlossen wurde, damit nichts gasförmiges entweichen konnte. Als die salzsaure phosphorige Säure mit dem Wasser in Berührung kam, vereinigte sie sich sehr schnell mit demselben; und jeder einzelne Tropfen der Doppelsäure hatte auf dem Gipfel eine Luftblase, welche ihn auf die Oberfläche heraufzog. Die Entstehung dieser Blasen war mir anfangs sehr räthselhaft; aber ich fand bald, daß sie aus salzsaurem Gas bestanden, welches mit einer Haut von der Doppelsäure umgeben war, und daß augenblicklich, wenn das Wasser diese Haut aufgenommen hatte, das salzsaure Gas verschluckt wurde, wobei sich nichts gasartiges ausschied. Nach der Auflösung der Doppelsäure blieb immer eine Phosphorperle übrig, welche nicht durch Destillation abgeschieden werden konnte, und vermuthlich in einem niedrigen Grade von Oxydation mit der Salzsäure vereinigt gewesen war, deren Sauerstoff aber während der Auflösung im Wasser sich mit einem Theil des Phosphors zu phosphoriger Säure verbunden hatte, während der andere Theil im reducirten Zustande übrig blieb.

Ich habe zwei verschiedene Versuche zur Analyse dieser Doppelsäure gemacht. a) 2,257 Gr. der Doppelsäure gaben nach der Auflösung im Wasser 0,046 Gr. Phosphor; das Gewicht der Säure betrug also 2,211. Die Flüssigkeit wurde mit ein wenig Salpetersäure vermischt, und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, wobei salzsaures Silberoxyd er-

halten wurde, welches nach dem Auswaschen und Schmelzen 6,915 Gr. wog, die 1,3205 Gr. Salzsäure entsprechen. b) 1,8025 Gr. der Doppelsäure gaben 0,056 Gr. Phosphor, die aufgelöste Säure wog also nicht mehr als 1,7465 Gr., welche 5,47 Gr. salzsaures Silberoxyd gaben, die 1,0446 Gr. Salzsäure enthalten.

Nach diesen beiden Versuchen besteht diese Doppelsäure aus:

	a.	b.
Salzsäure	59,724. 100,000.	59,8. 100,000.
Phosphoriger Säure	40,276. 67,436.	40,2. 67,193.

Berechnet man nun die Zusammensetzung der phosphorigen Säure aus der Sättigungscapacität der Salzsäure, so erhält man folgendes Resultat:

	a.	b.
Phosphor	56,72. 100.	56,567. 100.
Sauerstoff	43,28. 76,29.	43,433. 76,67.

Davy giebt einen Versuch über phosphorige Säure an, worin er 100 Th. Phosphor mit 76,5 Th. Sauerstoff vereinigt fand.

Es ergibt sich nun, daß 76,5, welches die Mittelzahl dieser Versuche ist, zu 127,45 sich nicht verhält wie 1 : 2 oder wie 2 : 3, sondern wie 5 : 3, in welchem Verhältnisse also der Sauerstoff in der phosphorigen Säure zu dem in der Phosphorsäure steht.

Phosphorigsaurés Bleioxyd. Um die Sättigungscapacität der phosphorigen Säure auszumitteln, wurde eine Portion im Wasser aufgelöste salzsaure phosphorige Säure mit Aetzammoniak neutralisirt und mit einer Auflösung von salzsaurem Bleioxyd vermischt. Dar-

154 Berzelius über die Zusammensetzung

aus entstand ein voluminöser Niederschlag, davon etwas besonders untersucht wurde. Es fand sich, daß dieses ein Doppelsalz aus salzsaurem und phosphorigsaurem Bleioxyd war, welches wenig oder gar nicht von kaltem Wasser angegriffen wurde, aber durch Kochen mit Wasser sich vollkommen zersetzen liefs in salzsaures Bleioxyd, welches sich auflöste, und in phosphorigsaures Bleioxyd, welches unaufgelöst blieb. Der erhaltene Niederschlag wurde nun so lange gewaschen, als das Abwaschwasser vom Silbersalz noch getrübt wurde, hierauf prüfte man das gewaschene phosphorigsaure Salz, indem man etwas davon in Salpetersäure vollkommen auflöste und salpetersaures Silberoxyd zusetzte, wobei es keinen Niederschlag gab; es ergibt sich also, daß er weder Phosphorsäure noch Salzsäure enthielt. Das phosphorigsaure Bleioxyd wurde nachher, um jede Oxydation zu verhindern, in luftleerem Raum, über concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

Eine Portion des trockenen Salzes wurde nun in einem kleinen vor der Lampe ausgeblasenen gläsernen Kolben gebracht, und um zu sehen, ob es wasserfrei sey, erhitzt. Eine höchst unbedeutende Spur von Feuchtigkeit zeigte sich und Phosphor wurde sublimirt; aber beim Oeffnen des Kolbens fand es sich, daß er mit Phosphorwasserstoffgas erfüllt war, das sich, so wie es die Luft berührte, entzündete; der Wassergehalt des Salzes war also vom Phosphor zersetzt worden.

a) 2 Gr. phosphorigsaures Bleioxyd, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, wurden, in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, welche nach dem Glühen 2,108 Gr. wogen, mithin, 1,55066 Gr. Bleioxyd oder 72,653 Proc. des Salzes entsprechen.

verschiedener unorganischer Körper. 155

b) 2 Gr. desselben Salzes wurden in Salpetersäure aufgelöst, bis zur Trockne abgedampft, und in einem gewogenen Platiniegel geglühet. Sie gaben 2,044 Gr. phosphorsaures Bleioxyd.

c) 1,99 Gr. des auf diese Art erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und gaben 2,061 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, welche 103,56 Th. schwefelsaures Bleioxyd von 100 Th. des phosphorsauren entsprechen, welches wieder mit dem von neutralem phosphorsauren Bleioxyd erhaltenen übereinstimmt; es ist daher klar, daß phosphorigsaures Bleioxyd, dessen Säure in die vollkommene Säure verwandelt wird, gerade wie es bei dem schwefeligensauren und salpetrigsauren Salzen der Fall ist, seine Neutralität beibehält. Wird die Zusammensetzung des phosphorigsauren Bleioxyds hiernach berechnet, so erhält man auf 405 Th. Bleioxyd 100 Th. phosphorige Säure; aber 405 Th. Bleioxyd enthalten 29 Th. Sauerstoff, welches wieder kein Submultiplum nach einer ganzen Zahl von 43,43 des Sauerstoffgehalts der unvollkommenen Säure, sondern gerade $\frac{1}{5}$ desselben ist. Sollte hingegen, wie schon oben bemerkt, der Phosphor ein Oxyd seyn, so müßte die unvollkommene Säure 58 Th. Sauerstoff enthalten, und dann wäre der Sauerstoff in der Base, woyon sie neutralisirt wird, die Hälfte des Sauerstoffs in der Säure, eben so wie es sich in den neutralen schwefeligensauren Salzen verhält.

Da das phosphorigsaure Bleioxyd Wasser enthält, und da es nach dem Versuche (a) 77,533 Proc. Bleioxyd enthält, so muß es aus:

Bleioxyd	77,533.
Phosphoriger Säure	19,201.
Wasser	3,266.

156 Berzelius, über die Zusammensetzung

bestehen. Der Sauerstoff des Wassers ist $2,89 \times 2 = 5,78$, woraus sich also ergibt, daß das Bleioxyd 3 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält. — 19,20 Th. phosphorige Säure brauchen, um in die Säure verwandelt zu werden, 5,56 Th. Sauerstoff: und es folgt daraus, daß 200 Th. phosphorigsaures Bleioxyd, welche zu phosphorsaurem oxydirt worden, nach dem Austreiben des Wassers 204,6 Th. wiegen müsse. Der Versuch (c) hatte 204,4 gegeben.

In einigen Versuchen, aus phosphorigsaurem Bleioxyd mit Aetzammoniak ein basisches Salz hervorzubringen, erhielt ich eine phosphorigsaure Vereinigung, welche durch Auflösung in Salpetersäure, durch Abdampfen bis zur Trockne und durch Glühen analysirt wurde; nachher wurde das erhaltene phosphorsaure Salz mit Schwefelsäure zerlegt. In einem Versuche gaben 100 Th. davon 123,2 Th. schwefelsaures Bleioxyd und in einem anderen 121,5. Nach dem ersten dieser Versuche sollten 100 Th. Phosphorsäure, oder welches dasselbe ist, $77 \frac{1}{2}$ Th. phosphorige Säure, mit 913,4 Th. Bleioxyd vereinigt gewesen seyn, welches, mit weniger Abweichung, 3 Mal die Quantität Bleioxyds, welche mit der Säure im neutralen Zustande vereinigt ist, wäre, und der Sauerstoff des Bleioxyds würde alsdann 3 Mal so viel betragen, wie der in der Säure. Ich kann indessen auf die Untersuchung dieses basischen Salzes kein großes Gewicht legen.

Phosphorigsaure Baryterde. Salzsäure phosphorige Säure, mit Aetzammoniak neutralisirt, wurde mit einer Auflösung von salzsaurem Baryt vermischt; es gab nicht sogleich einen Niederschlag, aber nach 24 Stunden hatte sich das Glas mit einer halb krystallinischen Rinde von phosphorigsaurem Baryt, überzogen.

Das Salz wurde herausgenommen, gewaschen und getrocknet, wobei es eine Neigung zum Verwittern zeigt.

2 Gr. phosphorigsaure Baryterde wurden mit Salpetersäure in phosphorsaure verwandelt, und gaben 1,95 Gr. geglähtes Salz. Aus diesem erhielt man 2,05 geglähten schwefelsauren Baryt, welcher dem in den vorhergehenden Analysen von neutraler phosphorsaurer Baryterde erhaltenen, so nahe wie möglich kommt; 100 Th. hatten nämlich 104 Th. schwefelsauren Baryt gegeben, und hier wurden 105 Th. erhalten. Die phosphorigsaure Baryterde ist also ebenfalls so zusammengesetzt, daß sie, wenn sie zur phosphorsauren wird, ihre Neutralität nicht verliert.

Wird die Zusammensetzung der phosphorigsauren Baryterde nach den angeführten Daten berechnet, so findet man, daß sie aus:

Phosphoriger Säure	24,31.
Baryterde . . .	67,24.
Wasser	8,45.

besteht, worin der Sauerstoff der Basis 7,02 und der des Wassers 7,4 ist, welcher Ueberschuß davon herührt, daß das Salz nicht völlig ausgetrocknet werden kann, weil es zu verwittern geneigt ist.

§. Versuche, um ausfindig zu machen, ob der Phosphor, bei seinen Verbindungen mit Metallen, irgend eine Desoxydation erleidet.

Einige Versuche auf dem nassen Wege, Phosphor mit Blei und Silber zu vereinigen, mißslangen, indem der Phosphor in der Glühhitze daraus ver-

jagt wurde, und das Metall bloß Spuren davon behielt.

Ich wählte also zu diesen Versuchen Phosphoreisen, welches aus schwefelsäurefreiem phosphorsaurem Eisenoxydul bereitet wurde. Dieses wurde wohl geglühet, nachher mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Hiernufs in einem Hessischen Tiegel vermengt, und wohlbedeckt einer zur Reduction des Salzes und zum Schmelzen des Phosphoreisens hinreichenden Hitze ausgesetzt. Ich erhielt dann einen stahlgrauen metallischen Regulus, mit geschmolzenem nicht reducirten phosphorsaurem Eisenoxydul umgeben.

Das auf diese Art bereitete Phosphoreisen hatte den Glanz und die Farbe des Eisens, wirkte nicht auf den Magnet, und wurde nicht einmal in Pulverform davon angezogen. Es war spröde und sehr leicht zu pulverisiren. Der Bruch war körnigt und etwas dunkeler von Farbe als der Bruch von Stahl. — Durch seine Vereinigung mit dem Phosphor hat das Eisen bedeutend an Oxydationsfähigkeit verloren, so daß das Pulver von phosphorsaurem Eisen, in der Hälte, weder von rauchender Salpetersäure, noch von concentrirtem Königswasser angegriffen, und von diesem im Kochen nur äußerst langsam aufgelöst wird. Auch im Schmelzen vor dem Löthrohr erhält es sich lange, und wird sehr langsam in phosphorsaures Eisenoxyd verwandelt *). 4 Gr. feingeriebenes Phosphoreisen

*) In einem der Versuche Phosphoreisen zu erhalten, hatte ich einen Ueberschuß an Kohlen angewandt, welcher einen Theil des Phosphors herausjagte, und eine Mischung von Kohlenstoffeisen (Gußeisen) mit Phosphoreisen her-

wurden in rauchender Salpetersäure in einem gewogenen und wohl bedeckten Platinatiegel aufgelöst, wozu eine immerwährende starke Digestion von zwei Tagen nöthig war. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft und geglühet. Der Rückstand war roth, dem Eisenoxyd ähnlich, und wog in einem Versuche 6,498 und in einem andern 6,51 Gr.

Die Masse wurde in Salzsäure aufgelöst; die Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, um einen phosphorsäurefreien Niederschlag zu erhalten, und nachher mit Wasser, welches Schwefelwasserstoff-Ammoniak enthielt, gewaschen. Von reinem Wasser wieder in geringem Grade aufgelöst, erhielt das Wasser dann eine grüne Farbe. Als die anhängende Phosphorsäure vollkommen abgewaschen war, wurde der Niederschlag in kochendem Königswasser aufgelöst und wiederum mit Aetzammoniak niedergeschlagen; das wohl ausgewaschene und geglühete Eisenoxyd wog in einem Versuche 4,445 und in einem andern 4,44 Gr.

Diese 4,445 Th. Eisenoxyd enthalten 3,0814 Th. metallisches Eisen; in den 4 Gr. Phosphoreisen waren also 0,9186 Gr. Phosphor enthalten, welche $6,510 - 4,445 = 2,065$ Gr. Phosphorsäure gaben; wenn aber 0,9186 Gr. Phosphor 2,065 Gr. Säure hervorbringen, so enthält sie 44,5 Proc. Phosphor, welches, wie wir vorhin gesehen, so wenig von 44 abweicht, daß man deutlich sieht, daß der Phosphor, während sei-

vorbrachte. Salzsäure lösete das Gufseisen auf, während das Phosphoreisen in kleinen metallischen Körnern abgeschieden wurde.

160 Berzelins über die Zusammensetzung

ner Verbindung mit dem Eisen, keine Desoxydation erlitten hatte.

Das Phosphoreisen enthält also den Phosphor in dem nämlichen Zustande als der gewöhnliche Phosphor und es besteht also aus:

Phosphor	22,965.
Eisen	77,035.

und das Eisen hat darin gerade die Hälfte des Phosphors, welcher zur Bildung der zum Neutralisiren des Eisenoxyduls nöthigen Phosphorsäure erfordert wird, aufgenommen.

Diese Versuche scheinen also darzuthun, daß der Phosphor kein oxydirter Körper ist, obgleich sie solches doch noch nicht vollkommen beweisen; denn man kann sich eben sowohl eine Vereinigung eines Metalls mit Phosphor als Oxyd vorstellen, als wie Schwefel und Boron mit den Alkalien und mit einigen Metallen vereinigt werden können; Gold und mehrere Metalle können ebenfalls im metallischen d. i. nicht oxydirten Zustande mit Schwefelalkali vereinigt werden; aber was mehr gegen die Wahrscheinlichkeit eines solchen Gehalts an Sauerstoff im Phosphor spricht, ist, daß die Säuren des Arseniks von dem bei den übrigen Säuren Statt findenden Verhältnisse eine gleiche Ausnahme wie die Phosphorsäuren machen.

2) Versuche über die Zusammensetzung der Boraxsäure, aus ihrer Sättigungscapacität berechnet.

Davy nebst *Gay Lussac* und *Thenard* haben durch directe Versuche die Zusammensetzung der Boraxsäure zu bestimmen gesucht. Der erstere fand darin

73 Proc. Sauerstoff; die letzteren dagegen nur 33 Proc. Da ich es für wahrscheinlich hielt, daß die Sättigungscapacität der Boraxsäure am besten aufklären würde, welche von diesen Angaben die richtigste sey, stellte ich folgenden Versuch an: Reine verglasete Boraxsäure wurde im Wasser aufgelöst und krystallisirt. Die Krystallen zu Pulver gerieben, blieben ein paar Tage bei $+ 22^{\circ}$ liegen, damit alle anhängende Feuchtigkeit entwich, hierauf wurden sie beträchtlich über 100° auf einer Sandkapelle erhitzt. Sie verloren dabei 22,1 Proc. an Gewicht. Nachher in einem Platintiegel über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, doch so, daß die Masse nicht zum Glühen kam, verloren sie noch 12,9 Proc., welches mit dem zuerst verlorenen 35 Proc. ausmacht.

10 Gr. in Pulver getrocknete krystallisirte Boraxsäure wurden mit 40 Gr. so eben geglühetem Bleioxyd und einer Portion Wasser vermischt, bis zur Trockne abgedampft, und stark geglühet, so daß die Boraxsäure sich mit dem Bleioxyd vereinigte. Die geglühetete Masse wog 45,6 Gr., und hatte also 44 Proc. von der Boraxsäure an Wasser verloren, welches wieder doppelt so viel beträgt, als das was die Säure durch Verdunstung auf der Sandkapelle verlor. Dieser Versuch scheint anzuzeigen, daß die Boraxsäure, im krystallisirten Zustande, 2 Portionen Wasser enthält, wovon die eine Krystallwasser ist, und durch Verdunstung weggehen kann, die andere aber der Säure als Base dient, und eine höhere Temperatur zum Austreiben erfordert, wobei die erste Hälfte dieser Portion leichter als die zweite entweicht; so daß, nach aller

162 Berzelius über die Zusammensetzung

Wahrscheinlichkeit, erst ein Borax hydricus, und nachher ein Superborax hydricus gebildet wird.

10 Gr. getrocknetes, pulverisirtes, boraxsaures Ammoniak wurde, in einer gewogenen Retorte, mit 40 Gr. reiner Kalkerde vermenget; und der Retorte nachher eine mit Aetzkali gefüllte gewogene Vorlage angepaßt, welche mit einer gleichfalls mit Aetzkali gefüllten Ableitungsröhre versehen war. Nachdem die Retorte hierauf mit Behutsamkeit so lange erhitzt worden, bis sich kein Ammoniakgas mehr entwickelte, wurde der Apparat auseinander genommen, und das in der Vorlage befindliche Ammoniakgas mit einem trockenen Caoutschukbeutel ausgeblasen. Erstere hatte 6,205 Gr. an Gewicht verloren; d. i. 3,795 Gr. Boraxsäure hatte die Kalkerde aufgenommen; letztere und die Ableitungsröhre hatten 3,173 Gr. Wasser aufgenommen; der Verlust von 3,032 muß also Ammoniakgas gewesen seyn.

Boraxsaures Ammoniak besteht demnach aus:

Boraxsäure	37,95	—	100.
Ammoniak	30,31	—	79,895.
Wasser	31,73.		

Das Wasser in diesem Salze enthält 28 Th. Sauerstoff, und das Ammoniak 14,07 *) aber $14,07 \times 2 = 28,14$, so daß in diesem Salze, wie im schwefelsauren und klee-sauren Ammoniak, das Krystallwasser 2 Mal den Sauerstoff des Ammoniaks enthält. 79,895 Th. Ammo-

*) Nach dem spec. Gewicht der Gase berechnet; ist der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks 46,417 Proc., wenn man annimmt, daß die Hälfte des Volumens des Stickgases aus Sauerstoffgas besteht.

niak enthalten 37,085 Th. Sauerstoff, und falls die Boraxsäure 2 Mal diese Quantität enthält, so ist ihr Gehalt an Sauerstoff 74,17 Proc., welches der *Davyschen* Bestimmung nahe kommt; aber wenn 37,085 die Sättigungscapacität der Boraxsäure ist, so steht diese Zahl in keinem bestimmten Verhältnisse zu 33, welches nach *Gay-Lussac* und *Thenard* der Gehalt der Boraxsäure an Sauerstoff seyn soll. Nach den letzteren, und wie es scheint, genauen Analysen von natürlicher boraxsaurer Talkerde (*Boracit*), hält die Talkerde darin doppelt so viel Boraxsäure als in dem vorhin analysirten Salze, so daß 100 Th. Boraxsäure darin eine Quantität Talkerde sättigen, deren Sauerstoff 18,54 oder die Hälfte von 37,08 ist.

Einige Versuche boraxsaurer Bleioxyd und boraxsaurer Baryt zu analysiren, gaben abweichende und unzuverlässige Resultate, besonders das Barytsalz, welches man häufig in ungleichen Sättigungsgraden erhielt, wenn es auch durch das nämliche Fällungsmittel niedergeschlagen, aber ungleich ausgewaschen worden, indem es sich theilweise auflöste; im allgemeinen enthält die niedergeschlagene boraxsaure Baryterde die Säure in einem größeren Verhältnisse, als das hierzu angewandte boraxsaure Alkali.

Ogleich man also mit gutem Grunde vermuthen kann, daß die Boraxsäure $\frac{1}{4}$ Proc. Sauerstoff enthält, so verdiente es doch durch eine directe Zusammensetzung aus Boron und Sauerstoff bestätigt zu werden.

3) Versuche über die wahrscheinliche Zusammensetzung der Flußsäure, aus ihrer Sättigungscapacität berechnet.

Die Sättigungscapacität der Flußsäure ist von mehreren Chemikern, z. B. *Wenzel*, *Richter*, *Klaproth*

roth, Dalton, Thomson und Davy mit so ungleichen Resultaten untersucht worden, daß z. B. Klaproth dieselbe 1/3mal größer wie Dalton fand. Hy. Davy hatte aus 100 Th. auserlesenen Flußspath von *Derbyshire*, welcher 8 verschiedene Mal nach einander mit Schwefelsäure digerirt und nachher geglüht wurde, 175,2 Th. Gyps erhalten. In einem Versuche mit Flußspath aus Norbergs Eisengruben hatte ich aus 100 Th. Flußspath, 173 Th. Gyps von einer röthlichen Farbe (die von einem Gehalt an Eisenoxyd im Fossil herrührte) erhalten; es wollte mir nicht gelingen den Gehalt an Gyps höher zu bringen. Ich glaube jedoch Ursache zu haben, mich weniger auf diese Versuche, als auf einige von *John Davy* mit kieselhaltiger Flußsäure, und mit ihrer Verbindung mit Ammoniak ange stellte verlassen zu können, nach welchen die Sättigungscapacität der Flußsäure etwas höher ausfällt; ich habe mich daher dieser Versuche nicht nur zur Berechnung der Zusammensetzung der flußsauren Salze, sondern auch der Kieselerde bedient. *John Davy's* Versuche haben indess, wie ich bei der Kieselerde zeigen werde, ein ganz unrichtiges Resultat gegeben, welches um so weniger gleich bemerkt werden konnte, da es in der Zusammensetzung der flußsauren Salze nur eine Ungleichheit von 2 Proc. ausmachte, und bei der Kieselerde der eine Fehler den andern corrigirte. Da es mir aber sehr darum zu thun war, besonders die Analyse der Kieselerde auf sichere Gründe stützen zu können, so nahm ich eine neue Untersuchung der Sättigungscapacität der Flußsäure vor; in der Hoffnung, dadurch zu einer genaueren Bestimmung der Sättigungscapacität der Kieselerde zu gelangen. Weil ich immer einen Gehalt von Kieselerde im Flußspath

befürchtete, so wählte ich zu meinen ersten Versuchen flusssaures Silberoxyd und flusssauren Baryt.

Flusssaures Silberoxyd wurde folgendermassen bereitet: Flusssaures Gas aus möglichst kieselreinem Flusspath wurde in einem kleinen Destillationsapparat von Platina mit Helm von reinem Silber ausgetrieben, und in einer mit Wasser gefüllten Schale von Platina aufgesammelt. Dem sauren Wasser wurde nachher kohlenensaures Silberoxyd, so lange noch ein Aufbrausen entstand, zugesetzt. Dabei bildete sich etwas Fluosilicat, welches sich, grau von Farbe, zu Boden setzte, während das reine flusssaure Salz in der Flüssigkeit aufgelöst blieb. In einem kleinen Siebkorb aus Platin (weil es das Glas sogleich angreift) seihete man es durch Papier, wobei das graue Fluosilicat sich absetzte, dampfte es ab, und brachte es zum glühenden Fluss, wodurch es zum Theil, unter ununterbrochener Entwicklung von wasserhaltigem, flusssauren Gas und Sauerstoffgas zersetzt wurde, und eine Portion metallisches Silber in dem unzersetzten Salze übrig liess. Ich bin veranlasst zu glauben, dass dieses Salz das Wasser hartnäckig zurückhält, und dass dieser Umstand die Entwicklung der Säure veranlasste, welche nicht in einem einzigen der von mir angestellten Versuche, auch wenn die Masse lange glühend gewesen war, aufhören wollte.

a) 4,936 Gr. geschmolzenes flusssaures Silberoxyd liess, nach Auflösung im Wasser, 0,185 Gr. reines metallisches Silber zurück. Die Auflösung wurde mit salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen, und gab 5,349 Gr. geschmolzenes salzsaures Silberoxyd, oder von 100 Th. des flusssauren Salzes 112,587 Th. salzsaures Silberoxyd.

b) 9,922 Gr. geschmolzenes flusssaures Silberoxyd

166 Berzelius über die Zusammensetzung

liefs, beim Auflösen im Wasser, 0,576 Gr. metallisches Silber zurück, und gab 10,7465 Gr. salzsaures Silberoxyd = 100 : 112,57.

Diese beiden Versuche stimmen so nahe, als man es erwarten kann, mit einander überein; nach denselben vereinigen sich 100 Th. Flußsäure mit 102,18 Th. Silberoxyd, dessen Sauerstoff 7,04 ist, welches daher die Sättigungscapacität der Flußsäure wäre.

Flußsaure Baryterde. Flußsaurer Natron, welches, um von der Kieselerde befreit zu werden, bis zur Trockne abgedampft, aber nicht geglüht, und im Wasser aufgelöst war, wurde mit salpetersaurem Baryt vermischt, so daß der ganze Gehalt an Flußsäure niedergeschlagen wurde *). Der gewaschene Niederschlag wurde geglüht, wobei sehr viel Flußsäure, mit einem scharfen, nicht im geringsten nitrosen Geruche, wegging. Das Salz mußte ein paar Mal geglüht werden, ehe es nichts mehr verlor; ein Umstand, welcher wohl eine nähere Untersuchung verdient hätte, wenn nicht die Menge der Untersuchungen für den vorgesezten Zweck mich verhindert hätten, andern Gegenständen meine Aufmerksamkeit zu widmen. 6 Gr. geglühete flußsaure Baryterde, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und geglüht, gaben 7,968 Gr. schwefelsauren Baryt. 100 Th. Flußsäure

*) Ich versuchte zuerst salzsauren Baryt zu diesem Zweck anzuwenden, ich erhielt aber daraus einen im Wasser nicht ganz unauflöflichen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von salzsaurer und flußsaurer Baryterde war, und welcher nicht durch Waschen mit Wasser zersetzt werden konnte. In Salpetersäure aufgelöst, wurde es in großer Menge von salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Ich habe es nicht näher untersucht.

waren also mit 679,7 Th. Baryterde vereinigt gewesen, welche 71 Th. Sauerstoff, also etwas mehr als nach der Analyse des Silbersalzes, enthalten.

Flusssäure Kalkerde. Ich hatte in meiner Mineralien-Sammlung einige ausgezeichnet schöne, farblose, durchsichtige und große Krystalle von Flussspath aus Derbyshire, welche ich zu einer erneuerten Untersuchung über die Zusammensetzung des Flussspaths anwandte. Sie wurden auf einer Platte von Feuerstein zu Pulver gerieben, und äußerst fein geschlämmt.

a) 10 Gr. Flussspathpulver wurden auf einer Sandkapelle scharf getrocknet, und dann in einem Platina-tiegel, über der Flamme der Weingeistlampe bis nahe an's Glühen erhitzt, wobei sie nicht an Gewicht verloren. Sie wurden nachher zwischen Kohlen geglüht, aber ebenfalls ohne den geringsten Gewichtsverlust, zum Beweis, daß, nachdem die mechanisch anhängende Feuchtigkeit abgedampft ist, das Gewicht des Flussspaths sich nicht verändert, und daß das Verhältniß zwischen der Säure und der Kalkerde, auch in höheren Temperaturen unverändert bleibt. Das Pulver wurde jetzt mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, und mit einem Platinalöffel umgerührt. Die erste Wirkung der Säure war, daß das Flussspathpulver darin zu einer halbdurchsichtigen, gallertartigen Masse, ganz wie von einer erfolgten Auflösung ohne Zersetzung, aufschwoll. Es entwickelten sich kaum merkliche Spuren von Flusssäure, aber als man die Masse nach einer Weile erwärmte, wurde sie weiß und durchsichtiger, so wie die Auflösung erfolgte, und Gyps sich bildete. (Nach dem Abdampfen der Säure wurde der Gypa geglüht. Er war schneeweiß

168 Berzelius über die Zusammensetzung

und wog 17,363 Grammen. Er wurde aufs neue mit einer Portion Schwefelsäure übergossen, welche über einer Weingeistlampe langsam weggeraucht wurde, und hierauf abermals geglüht, aber ohne etwas an Gewicht zugenommen zu haben.

b) 10 Gr. geschlämmtes Flußspathpulver wurden von Schwefelsäure unter ganz gleichen Erscheinungen zersetzt und gaben 17,386 Gr. geglähetes Gyps.:

Nach diesen Versuchen besteht der Flußspath aus:

Flußsäure	27,863	—	100.
Kalkerde	72,137	—	258,9.

Diese 258,9 Th. Kalkerde enthalten 72,7185 Th. Sauerstoff, welches also die wahre Sättigungscapacität der Flußsäure seyn muß.

Bei genauer Betrachtung dieser Versuche, ergibt sich, daß alle möglichen Fehler der Methode, und alle fremden Einmischungen im Flußspath ein geringeres Resultat herbeiführen mußten, während bloß eine Unreinigkeit in der Säure das Gewicht des Gypses vermehren konnte.

Es ist also einleuchtend, daß die Analyse des Flußpaths ein noch richtigeres Resultat als die der vorhergehenden flußsauren Salze gegeben haben mußte. Der Umstand, daß der angewandte Flußspath, zwar im geschlämmten Zustande, mit der kalten Schwefelsäure sich vereinigte, aber nicht von derselben zersetzt wurde, scheint anzuzeigen, daß er von Kiesel-erde frey war, weil ihre Gegenwart Zersetzung des Flußpaths in hohem Grade erleichtert, und weil ein kieselhaltiger Flußspath oft mit einer solchen Heftigkeit zersetzt wird, daß die Masse in dem Gefäße aufschäumt. — Daß die künstlichen flußsauren Salze hin-

gegen ein geringeres Resultat, d. i. eine größere Quantität Säure gegen die Base gaben, rührt gewiss von einem Hinterhalt der Kieselerde her, welche bei der Bereitung der Salze nicht weggeschafft werden konnte, und welche bei der Analyse, mit der Flusssäure zugleich entwichen ist.

Die hier angeführte Berichtigung der Sättigungscapacität der Flusssäure verändert etwas die berechnete Zusammensetzung der flusssäuren Fossilien, deren Untersuchung ich (Band XII. S. 47. dieser Zeitschrift) angeführt habe; diese Veränderung ist jedoch nicht so bedeutend, daß das aus diesen Analysen gezogene wissenschaftliche Resultat dadurch verändert werden könnte. Bei der Analyse der Topase hatte ich den Gehalt der Flusssäure etwas höher, als nach dem berechneten Resultat, gefunden. Die Abweichung von der Rechnung bleibt auch jetzt in dem nämlichen Verhältnisse, aber ich muß hinzufügen, daß weitere Versuche mit Fluosilicate, sowohl mit dem Topas, als mit der Verbindung der Kieselerde mit Flusssäure im Allgemeinen, die dabei angeführte Muthmaßung bestätigen, daß man bei der von mir befolgten analytischen Methode den erhaltenen Flusspath, aus welchem der Gehalt der Flusssäure berechnet wird, niemals von Thonerde und besonders von Kieselerde frei erhalten kann; darin liegt also die Ursache eines, dem Anschein nach, höheren Gehaltes von Flusssäure, als der ist, welchen der Topas nach der Berechnung enthalten mußte. — Ein kleiner Hinterhalt von Kali in dem zur Analyse gebrauchten Natron vermischt sich auch gerne, in der Form von Fluosilicat mit dem bei der Analyse gebildeten Flusspath, und macht, daß

170 Berzelius über die Zusammensetzung

man entweder gar keinen Verlust, oder einen Zuwachs an Gewicht erhält.

Da die Flußsäure nicht doppelt so viel Sauerstoff als die Base, wovon sie gesättigt wird, enthalten kann, so hat man Ursache zu vermuthen, daß sie eben so viel Sauerstoff als die letztere enthält, und daß sie also aus:

Fluorium 27,2815 — 100.

Sauerstoff 72,7185 — 262,84 besteht.

4) Die Zusammensetzung der Arseniksäuren und ihre Sättigungscapacität, Arsenikoxyd, Schwefelarsenik.

Die Versuche der meisten Chemiker über die Zusammensetzung der Arseniksäuren stimmen ziemlich nahe darin überein, daß der Arsenik, um sich in die unvollkommene Säure zu verwandeln, ein Drittel seines Gewichts Sauerstoff, und die Hälfte seines Gewichts Sauerstoff, um Säure zu werden, aufnimmt. Ich hatte es bei einigen Versuchen über denselben Gegenstand eben so gefunden (*Gilberts Annalen Aug. 1811.*) Ich hatte auch zu finden geglaubt, daß die Sättigungscapacität der Arseniksäure 16,66 ist, und daß sie also zwei Mal so viel Sauerstoff wie die Base, wovon sie neutralisirt wird, enthalte; aber dieselben Einwürfe, die ich gegen die Phosphorsäure anführte, galten hier ebenfalls, und veranlaßten eine erneuerte Untersuchung, deren Resultate ich kürzlich bloß historisch anführen werde, weil sich daraus eine unrichtige Schlußfolge über die Zusammensetzung der Arseniksäure ableitet. Bei den Analysen von arseniksaurem Bleioxyd und Baryterde, welche weiterhin beschrieben

werden sollen, hatte ich die Sättigungscapacität der Arseniksäure nur = 13,8 gefunden, wovon $33 \frac{1}{3}$, welches der Sauerstoffgehalt der Säure war, kein Multiplum ist. Ich schloß hieraus, daß die Analysen ein fehlerhaftes Resultat gegeben haben mußten, um so mehr, da eine Analyse von künstlichem Schwefelarsenik, mit großer Genauigkeit von *Laugier* angestellt, gezeigt hatte, daß 100 Th. Arsenik 78,8 Th. Schwefel aufnehmen, welches auch nicht mit den gefundenen Sauerstoffquantitäten in einem solchen Verhältnisse steht, wie man es bei anderen Metallen zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel, den sie aufzunehmen im Stande sind, bemerkt hat. Ich wählte daher eine ganz andere analytische Methode, als die ist, der ich mich früherhin bedient hatte. Ich mengte nämlich in einer gewogenen Retorte eine bestimmte Menge arseniger Säure mit Schwefel, erhitze das Gemeng, bis die unvollkommene Säure in Schwefelarsenik sich verwandelt hatte; aus dem Gewichtsverlust der Retorte ergab sich dann, daß aus 100 Th. arseniger Säure 61 Th. schwefeligsaurer Gas, welche $30 \frac{1}{3}$ Sauerstoff enthalten, entwichen waren. Hieraus ergab sich unter der Voraussetzung, daß die vollkommene Säure $1 \frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als die unvollkommene enthalte, daß die Arseniksäure in den neutralen Salzen 3 Mal, und in den basischen Salzen 2 Mal so viel Sauerstoff als die Base enthalte, und daß der Schwefel in dem von *Laugier* analysirten Schwefelarsenik gerade einem Arsenikoxyd entspricht, welches die Hälfte des Sauerstoffs der Arseniksäure enthält, und dessen Existenz durch meine Versuche wahrscheinlich gemacht wurde *). In-

*) S. diese Versuche in d. J. B. XXI, S. 338 fg.

zwischen hatte der Versuch die unvollkommene Arseniksäure mit Schwefel zu reduciren, ein unrichtiges Resultat gegeben, welches ich wegen seiner schönen Uebereinstimmung mit allen Berechnungen, durch eine Wiederholung zu controlliren, versäumte. Der Fehler scheint mir jetzt darin gelegen zu haben, daß der Schwefel auf Kosten eines Theils der Luft in der Retorte verbrannte, und daß also schwefeligsaures Gas, welches seinen Sauerstoff nicht von der arsenigen Säure erhalten hatte, entstanden war.

Ich werde jetzt zugleich mit meinen neuen Versuchen hierüber, diejenigen meiner älteren anführen, welche als Erläuterung zu dem folgenden dienen können.

1) Die Zusammensetzung der Arseniksäuren.

a) 100 Th. metallischer Arsenik wurden durch Königswasser in Arseniksäure verwandelt; das Liquidum wurde, zum Verjagen der fremden Säuren, abgedampft, nachher in, mit Salpetersäure versetztem, Wasser aufgelöst, und in einem gewogenen Platintiegel mit 400 Th. so eben geglühetem Bleioxyd vermischt, zur Trockne abgedampft und geglüht. Das Bleioxyd wurde zugesetzt, um die Säure im Glühen unverändert zu erhalten, und um mit voller Sicherheit alles chemisch gebundene Wasser ausjagen zu können. Die Versuche gaben nicht ganz übereinstimmende Resultate, indem ich aus 100 Th. Metall 150 bis 152 Th. Arseniksäure erhielt. Da dieß auf jeden Fall die Quantität Sauerstoff anzeigte, welche in der Säure zu finden seyn muß, so hoffte ich, die genaue Zahl auf eine andere Weise zu finden.

b) 2,3715 Gr. arsenige Säure wurden in einem kleinen, vor der Lampe ausgeblasenen Apparat mit Schwefel geschmolzen. Das Gas wurde durch eine lange, gebogene gläserne Röhre geleitet, deren äußere Oeffnung mit feinem Fließpapier umwickelt war, um den Staub der Schwefelblumen, welche bei diesem Versuche dem schwefeligen Gas folgen, zurückzuhalten. Der Apparat, dessen Kugel von der geschmolzenen Mischung beinahe gefüllt war, wurde am Boden durch die Flamme einer Oellampe so erhitzt, daß sich schwefeligen Gas aus der arsenigen Säure bildete, und die Luft in die Ableitungsröhre herausdrängte, ehe der Schwefel auf der Oberfläche so heiß wurde, daß er sich entzünden konnte. Nachher wurde er, so lange schwefeligen Gas sich entwickelte, der Flamme einer Weingeistlampe ausgesetzt, welches 5 bis 6 Stunden lang dauerte.

Der Verlust des Apparats an schwefeligen Gas betrug 1,084 Gr.

c) 2,203 Gr. arsenige Säure auf gleiche Art in Schwefelarsenik verwandelt, hatten 1,069 Gr. schwefeligen Gas gegeben. Nach diesen Versuchen, von welchen der letztere mit besonderer Sorgfalt angestellt wurde, enthält die arsenige Säure 24,176 Proc. Sauerstoff.

d) Ein Gramm arsenige Säure wurde im Wasser, das mit ein wenig Salzsäure vermischt war, aufgelöst, und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher schön citrongelb war, wurde auf ein gewogenes Filtrum genommen, wohl gewaschen und getrocknet; er wog 1,245 Gr. Da in den durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlägen der Niederschlag etwas weniger mehr

274 Berzelius über die Zusammensetzung

als doppelt so viel Schwefel gegen den Sauerstoff, den er verliert, aufnimmt: so ergibt sich aus einer genauen Berechnung, daß die arsenige Säure 24,218 Proc. Sauerstoff enthält, welches mit den vorher angeführten Versuchen sehr nahe übereinstimmt.

Nach diesen Versuchen nehmen also 100 Th. Arsenik 31,884 Th. und nicht $33 \frac{1}{3}$ Th. Sauerstoff, wie vorher angenommen wurde, auf; und da 100 Th. Arsenik in einigen Versuchen mehr als 150 Th. Säure gegeben, so ersieht man, daß der Sauerstoff in der unvollkommenen Säure nicht zum Sauerstoff in der Säure wie 2 : 3 sich verhalten kann. Es ist nun zu untersuchen übrig, ob das bei den Phosphorsäuren aufgefundenene Verhältniß nicht ebenfalls bei den Säuren des Arsens Statt findet, daß es nämlich wie 3 : 5 sey? — In diesem Fall ist $3 : 5 = 31,884 : 53,14$. Wenn dieses Verhältniß richtig ist, so kann man ebenfalls in der Zusammensetzung arseniksaurer Salze ähnliche Ausnahmen von der Regel vermuthen, als wir oben bei den phosphorsauren Salzen gefunden haben. Wir wollen daher die Sättigungscapacität der Arsensäuren untersuchen.

2) Sättigungscapacität der Arsensäuren. Arseniksaures Bleioxyd.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd wurde in eine Auflösung von arseniksaurem Natron getropfelt, mit der Vorsicht, daß nicht alle Arsensäure niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wurde wohl gewaschen, getrocknet und geglüht. Mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, gab er 8,955 Gr. schwefelsaures Bleioxyd. Dieses Salz besteht also aus:

verschiedener unorganischer Körper. 175

Arseniksäure 34,14 — 100.

Bleioxyd 65,86 — 192,91.

Diese 192,91 Th. Bleioxyd enthalten 13,834 Th. Sauerstoff.

Eine Portion neutrales arseniksaures Bleioxyd wurde mit Aetzammoniak übergossen und digerirt, nachher gewaschen und geglüht. 100 Th. davon wurden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und gaben 101,6 Th. schwefelsaures Bleioxyd. Dieses Salz besteht mithin aus:

Arseniksäure 25,25 — 100,0.

Bleioxyd 74,75 — 196,4.

Da aber $191,91 \times 1\frac{1}{2} = 292,3$, so geht daraus hervor, daß die Säure im basischen Salze durch $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base, wie im neutralen, gesättigt wird.

Arseniksaurer Baryt wurde aus salpetersaurer Baryterde, welche in eine Auflösung von arseniksaurem Natron getropfelt wurde, bereitet. Der Niederschlag wurde gewaschen und geglüht. 10 Gr. arseniksaurer Baryt gaben, nach der Zersetzung durch Schwefelsäure, 3,693 Gr. schwefelsauren Baryt. Dieses Salz besteht daher aus:

Arseniksäure 33,44 — 100.

Baryterde 66,56 — 199,04.

aber $132,88 \times 1\frac{1}{2} = 199,32$, woraus man also ersieht, daß auch im basischen Salze der Baryterde die Säure $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base wie im neutralen sättigt.

Arseniksaures Bleioxyd, arsenige Säure wurde in Aetzammoniak aufgelöst, die Auflösung, zum Verjagen des überschüssigen Alkali, gekocht, wodurch sie zum Theil zersetzt wurde, so daß sich arsenige Säure in der Flüssigkeit absetzte, während das Ammoniak sich entwickelte. Um das Liquidum von dem Säureüber-

176 Berzelius über die Zusammensetzung

schufs zu befreien, stellte man es einige Tage lang auf eine warme Stelle, wobei sich die arsenige Säure in kleinen regelmäßigen octaëdrischen Krystallen, welche einen Stich ins Amethystrothe hatten, absetzten. Diese Krystallen enthielten weder Ammoniak, noch Wasser. Mit der erhaltenen Flüssigkeit wurde eine Auflösung von 10 Grammen in Pulverform wohl getrocknetes salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen, der Niederschlag aufs Filtrum genommen, und aufs sorgfältigste gewaschen, wornach er in einer gläsernen Retorte bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Er gab ein gelbliches, nicht völlig durchsichtiges Glas, welches 12,29 Gr. wog. Schwefelsaures Ammoniak schlug aus der durchgelaufenen Flüssigkeit, und dem zum Waschen angewandten Wasser, noch etwas Bleioxyd nieder, welches davon herrührte, daß das arseniksaure Bleisalz im Wasser nicht ganz unauflöslich ist. Das schwefelsaure Bleioxyd wog, nach dem Waschen und Glühen, 6,556 Gr.; welche 0,361 Gr. reines Bleioxyd entsprechen; diese müssen von dem im salpetersauren Salze befindlichen 6,751 Gr. Oxyd abgezogen werden, wornach nur 6,47 Gr. für das Bleioxyd, welches sich in 12,29 Gr. arseniksaurem Bleioxyd befindet, übrig bleiben. Dieses Salz muß also aus:

Arseniger Säure 47,556 — 100.

Bleioxyd 52,654 — 111,17.

bestehen. Diese 111,17 Th. Bleioxyd enthalten 7,973 Th. Sauerstoff.

Eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd wurde mit vorhererwähnter Auflösung des arseniksauren Ammoniaks, mit der Vorsicht niedergeschlagen, daß nicht alles Blei gefällt wurde. Der Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, wohl mit kochendem

Wasser gewaschen, und in einer gläsernen Retorte zu einem Glas geschmolzen, welches nachher zu Pulver zerrieben wurde. *) 10 Gr. dieses Pulvers in Salpetersäure aufgelöst, wurden durch schwefelsaures Ammoniak niedergeschlagen. Aus dem sauren Liquidum schlug Aetzammoniak etwas Bleisalz nieder, welches nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, zum übrigen schwefelsauren Blei gebracht wurde; dieses wog, nach gehörigem Waschen, Trocknen und Glühen, 9,32 Gr., welche 68,7 Proc. Bleioxyd entsprechen, oder 100 Th. arsenige Säure waren mit 219,5 Th. Bleioxyd vereinigt gewesen, welches mit weniger Abweichung das Doppelte des neutralen Salzes ist; denn $111,17 \times 2 = 222,34$.

Es folgt also aus diesen Versuchen, daß die Sättigungscapazität der Arseniksäure 15,886 ist, und daß sie in den basischen Salzen, $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Base, wie in den neutralen, aufnimmt. Die Sättigungscapazität der arsenigen Säure ist 7,972, und in den basischen Salzen sättigt sie doppelt so viel Base, als in den neutralen.

Wenn die Arseniksäure, wie wir vorher gesehen, aus 100 Th. Metall und 53,14 Th. Sauerstoff besteht, so muß sie 34,7 Proc. Sauerstoff enthalten. Wenn

*) Dieses und das vorhergehende arseniksäure Bleisalz sind in der Form von Glas, so wie als trockenes Pulver, vortreffliche Nichtleiter für die Electricität, und so leicht leitend, daß sie beim Reiben in einem trockenen und luftwarmen Stübchen, durch die elektrische Repulsion, in großem Maße, herabgeworfen werden.

178: Berzelius über die Zusammensetzung

sich hingegen der Sauerstoffgehalt der Arseniksäure zu ihrer Sättigungscapacität eben so wie der Sauerstoffgehalt zur Sättigungscapacität der arsenigen Säure verhält, so muß ihr Gehalt an Sauerstoff $2\frac{1}{2}$ Mal 13,886 seyn, welches wieder 34,715 beträgt; dieses Verhältniß trifft also hier ein.

Wir haben gesehen, daß die arsenige Säure 24,176 bis 24,218 Th. Sauerstoff enthält. Ihre Sättigungscapacität ist 7,972; welche mit 3 multiplicirt 23,915 ausmacht; die Abweichung ist hier gewiß der Unvollkommenheit der Versuche zuzuschreiben. In basischen arseniksauren Bleioxydsalze enthält die Säure $2\frac{1}{2}$ Mal den Sauerstoff des Bleioxyds, ganz wie im neutralen phosphorigsauren Bleisalze.

Die gleichartigen Abweichungen der Arseniksäuren und der Phosphorsäuren von der Regel für die Verbindungen oxydirter Körper ist ein sehr merkwürdiger Umstand, besonders weil diese Säuren in so vielen anderen Fällen große Aehnlichkeit mit einander haben. Beide geben z. B. mit den feuerfesten Alkalien krystallisirte Salze, deren Zusammensetzung ihren neutralen Verbindungen mit Ammoniak und den Erden proportional ist; worin aber das Alkali vorzählt. Wird dieser Ueberschuß mit Säure genau gesättigt, so geht die Krystallisation des Salzes langsamer von Statten, aber das anschließende reagirt alkalisch, während die Auflösung sauer reagirt. Beide geben mit Wasserstoff eigene gasförmige Verbindungen, welche nicht Säuren sind, und in chemischen Eigenschaften weder dem Schwefelwasserstoff noch dem Tellurwasserstoff ähnlich sind. In beiden verhält sich der Sauerstoff der vollkommenen Säure zur unvollkommenen, wie 5 : 3, und in beiden würden die meisten Anoma-

hier verschwinden, wenn das für einfach gehaltene Radical Sauerstoff enthielte; aber ich habe gezeigt, daß diese bis jetzt bei dem Phosphor wenig Wahrscheinlichkeit hat, und noch weniger bei dem Arsenik, welches alle Charactere eines Metalls besitzt.

Die Regel für die Vielfache der Sauerstoffantheile bestätigte sich bei der großen Anzahl Verbindungen oxydierter Körper, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, mit Ausnahme der Säuren des Arsens, Phosphors und des Stickstoffs, wenn nämlich letzterer als ein einfacher Körper betrachtet wird.

In allen diesen verhält sich der Sauerstoff in der vollkommenen Säure zu dem in der unvollkommenen, wie 5 : 3, in allen (außer den Salpetersäuren) hält die Säure in den neutralen Salzen $2\frac{1}{2}$ Mal den Sauerstoff der Base und in allen, ein paar phosphorsaure Kalksalze ausgenommen, ist der Sauerstoff der Base ein Bruch mit dem Nenner 5 oder 10 von dem Sauerstoff der Säure. Es läßt sich jetzt fragen, Hält die Regel für die Verbindungen oxydierter Körper, (daß nämlich der Sauerstoff des einen ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem Sauerstoff des andern seyn muß) bei den Verbindungen aller andern Oxyden (wie denen, worin der Sauerstoff der neben einander liegenden Oxydationsstufen $3 : 5$ ist, Stand?)
 Welches ist die Ursache, daß sie bei diesen nur in sehr wenigen ihrer Verbindungen Statt findet? Es ist klar, daß die Entwicklung dieser Fragen für die Theorie der Chemie von großer Wichtigkeit seyn wird. Es ist ebenfalls klar, daß, wenn es sich einmal vollkommen beweisen läßt, daß der Stickstoff ein Oxyd ist, welches so wahrscheinlich ist, und welches wohl einmal, wenn die Phänomene der Reduction des Am-

moniake zu einem metallischen Amalgam genauer stül-
dirt und entwickelt werden, entschieden werden könn-
te: so möchte der Schlüssel zur Erklärung für die an-
dern ebenfalls gegeben seyn, so wenig wahrscheinlich
dies auch gegenwärtig seyn mag.

Nehmen wir nun an, daß die Analyse der arse-
niksauren Baryterde das genaueste Resultat gegeben,
um so mehr, da es bis in den letzten Ziffern mit den
Resultaten der Zersetzung der arsenigen Säure, durch
Schwefel und Schwefelwasserstoffgas übereinstimmt,
daß also die Arseniksäure $2 \frac{1}{2}$ Mal 13,286 Sauer-
stoff enthalte, und der Sauerstoff in der vollkomme-
nen Arseniksäure zu dem in der unvollkommenen =
3 : 5 sich verhalte, so bestehen diese Säuren aus:

	Die Arseniksäure.	Die arsenige Säure
Arsenik	65,285	100,000
Sauerstoff	34,714	53,179
		75,81
		100,000
		34,19
		31,907

4) Versuche, welche die Existenz eines Arse- nikoxyds anzeigen.

Verschiedene Verfasser führen an, daß das me-
tallische Arsenik, in der Luft gelassen, allmählig an
einem schwarzen, nicht im geringsten metallischen
Pulver zerfällt, und Bergman rieth daher den Arse-
nik unter Wasser aufzubewahren. Ich habe Gelegen-
heit gehabt, diese Aufgabe durch einen Versuch zu
bewähren, in welchem 100 Th. Arsenik, welcher in ein
dem mit Papier bedeckten Glase einige Monate stand,
nach und nach bis 8 Th. an Gewicht zunahm, und in
ein schwarzes Pulver verwandelt wurde. Dieses Pul-
ver war im Wasser und in Säuren unauflöslich, aber
wenn es mit Salzsäure digerirt wurde, so nahm es

nach einiger Zeit metallischen Glanz an, und arsenige Säure löste sich in der Säure auf. Erhitzte man es, so wurde zuerst arsenige Säure, dann Arsenikmetall sublimirt, kurz: es hatte alle Eigenschaften eines Suboxyds. Der von mir darin gefundene Gehalt an Sauerstoff, welcher wohl $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffs der arsenigen Säure, aber kein Multiplum vom Sauerstoff der vollkommenen Säure ist, veranlaßte mich zu einer näheren Untersuchung; aber zu meiner großen Verwunderung habe ich seitdem keinen Arsenik erhalten können, welcher die Eigenschaft an der Luft zu zerfallen hatte; und abgewogene Proben von Arsenik, auf ungleiche Art reducirt, haben auch nach 3 Jahren weder an Gewicht zugenommen, noch irgend eine andere Veränderung erlitten. Worin der Unterschied zwischen dem Arsenik, welches zerfällt, und dem, welches in der Luft unverändert bleibt, besteht, ist mir unbekannt, ich weiß auch nicht, unter welchen Umständen die eine oder andere Art des Metalls hervorgebracht wird.

Ich versuchte ferner, ob nicht ein Arsenikoxyd im Verbindungszustande mit einer Säure hervorgebracht werden könnte. Ich erhitzte daher metallischen Arsenik in einer kleinen mit trockenem salzsauren Gas gefüllten Retorte. Der Arsenik veränderte sich nicht, aber im obern Theil der Retorte sublimirte sich eine dünne Lage einer flohbraunen Materie. Das salzsaure Gas, in die Luft herausgetrieben, roch nicht im geringsten nach Arsenikwasserstoffgas. Als nachher Wasser in die Retorte gegossen wurde, blieb die braune Materie unverändert und am Glas festsitzen; aber als ein wenig Aetzkali dazu kam, löste sie sich sogleich ab, und verwandelte sich in metallisch glänzende Schuppen,

182 Berzélius über die Zusammensetzung

welche im Liquidum schwammen. Da nach diesem Versuch das Wasser im salzsauren Gas vom Arsenik wenig oder gar nicht zersetzt zu werden schien, so vermengte ich 3 Th. salzsaures Quecksilberoxydul mit 1 Th. pulverisirtem Arsenikmetall und destillirte das Gemeng. Im Anfange sammelten sich in der Vorlage einige Tropfen einer rauchenden Flüssigkeit von salzsaurer arseniger Säure; nachher sublimirte sich im Halse der Retorte eine dunkelrothe Masse, welche eine Röhre bildete, deren Inneres nach beendigtem Versuche, mit einem Amalgam von Arsenik bekleidet war. Ich sonderte dieses ab, vermengte den metallischen Theil zum zweiten Mal mit mehr Arsenik, und sublimirte ihn bei gelinder Hitze in einem gläsernen Kolben. Das Sublimat war im Anfange schön roth und durchsichtig, beim allmählichen Dickerwerden der Masse wurde es aber dunkelbraun und undurchsichtig. Nach geendigtem Versuche blieb metallischer Arsenik im Kolben übrig. Der Sublimat löste sich leicht vom Glase ab; er war eine braune Masse, welche im Bruch keine Zeichen von Krystallisation zeigte, und ein gelbes Pulver gab. Es lösete sich weder im Wasser, noch in Salzsäure auf. Kupfer, mit diesem Pulver und ein wenig Salzsäure gerieben, amalgamirte sich nicht. Wurde er mit Eisenspäne gerieben und erhitzt, so sublimirte sich metallischer Arsenik und salzsaures Eisenoxydul wurde erhalten. Aetzkali zerlegte es auf der Stelle; Salzsäure und arsenige Säure lösten sich in Kali auf, und es bildete sich ein metallisches Amalgam aus Quecksilber, und Arsenik. Ammoniak brachte dieselbe Veränderung, obgleich langsamer, hervor. Der braune Sublimat war also ein Doppelsalz, und bestand aus salzsaurem Quecksilberoxydul und salzsaurem

Arsenikoxyd. Obgleich es mir nicht unwahrscheinlich ist, daß man die letztere Verbindung für sich allein würde erhalten können, so glückte es mir doch nicht, sie durch neues Sublimiren mit Arsenikmetall von einander zu trennen. Dieses Oxyd muß weniger Sauerstoff als die unvollkommene Säure enthalten, weil, wenn ein Theil des Arsens darin in arsenige Säure verwandelt wird, nicht allein ein großer Theil des Arsens, sondern auch das Quecksilber zu Metall wieder hergestellt wird. Ob es übrigens dasselbe, oder ein noch höheres Oxyd als das ist, welches sich beim von selbst erfolgenden Zerfallen des Metalls in der Luft bildet, kann ich nicht entscheiden. Der Arsenik hat also, außer mehreren mit dem Schwefel und Phosphor gemeinen Eigenschaften, auch die, ein Oxyd, welches mit wasserfreier Salzsäure vereinigt werden kann, zu bilden, welches, wenn es auf dem nassen Wege von der Salzsäure abgeschieden wird, sich in unvollkommene Säure, die sich in der Flüssigkeit auflöst, und in metallisches Radical, welches sich ausscheidet, zerlegt.

5) Die Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Klaproth und *Laugier* haben sich mit analytischen Versuchen des Schwefelarsens beschäftigt und gleiche Resultate erhalten. *Laugier* wurde hiezu durch *Hauy's* Vermuthung veranlaßt, daß, weil die natürlichen Arten von Schwefelarsen dieselbe Kernfigur haben, sie auch hauptsächlich aus einer und derselben chemischen Substanz bestehen müssen. Nach den Analysen *Laugier's* nehmen 100 Th. Arsenik im Rauschgold 43,67 Th., im Auripigment 61,66 und in dem künstlichen Arsenik, welcher beim Sublimiren des

Schwefels mit arseniger Säure in Ueberschuß erhalten wird, 71,3 bis 71,89 Th. Schwefel auf. *Laugier* fand, als er die natürlichen Arten des Schwefelarseniks der Sublimation aussetzte, daß sich eine Portion arsenige Säure sublimirte, und der Schwefelarsenik in die eben erwähnte Art, worin 100 Th. Metall 71,8 Th. Schwefel aufnehmen, verwandelte. Hieraus schien zu folgen, daß Rauschgelb und Auripigment auf einer Verbindungsstufe des Arseniks mit dem Schwefel sich befinden, und daß bloß von ungleichen Einmischungen von arseniger Säure ihre ungleichen Eigenschaften herühren, wodurch also die Vermuthung von *Hauy* bestätigt wurde. Ich habe die Analysen *Laugier's* mit Sorgfalt wiederholt und gefunden, daß, wenn Auripigment in einem luftleeren Apparat, wo keine Verbrennung seiner Bestandtheile Statt finden kann, sublimirt wird, man daraus nicht die geringste Spur von arseniger Säure erhält, sondern daß die Masse in ein klares dunkelbraunes Liquidum zerfließt, welches nachher in dunkelbraunen Streifen überdestillirt und im Halse der Retorte sich verdichtet, wo selbst durch das Vergrößerungsglas keine Spuren von sublimirter arseniger Säure entdeckt werden können. Geschieht hingegen die Sublimation in einem Gefäße, worin die Luft Zutritt hat, so wird die Masse nach und nach oxydirt, schwefeligsaureres Gas gehet fort, und die arsenige Säure setzt sich im kälteren Theile des Apparats ab. Ohne Zweifel ist das Auripigment, welches nach *Laugiers* Versuchen 38,14 Proc. Schwefel enthält, dieselbe chemische Substanz, wie die glänzende gelbe Masse, welche man beim Zersetzen der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoffgas erhält, und welche nach den von mir schon angeführten Versu.

ehen 39 Proc. Schwefel d. i. 64,33 Schwefel auf 100 Th. Metall enthalten muß. Dafs der Schwefelgehalt in der fossilen Verbindung zu geringe ausfiel, rührt wahrscheinlich davon her, dafs das Auripigment immer zwischen den Blättern Rauschgelb enthält, welches zum Theil in die Masse der Blätter eingedrungen ist. Im Rauschgelb hingegen haben *Laugier* und *Klaproth* 43,67 Th. Schwefel gegen 100 Th. Arsenik gefunden. Dieses beträgt nahe $\frac{2}{3}$ von dem im Auripigment befindlichen Schwefel, in welchem Fall es 42,9 seyn müßte; hier rührt ohne Zweifel der Ueberschuß an Schwefel von eingemengtem Auripigment her, so wie das eingemengte Rauschgelb in der Analyse des Auripigment einen geringern Gehalt an Schwefel verursacht. Ich glaube also, dafs man mit ziemlicher Gewißheit annehmen kann, dafs das Auripigment der arsenigen Säure und das Rauschgelb einem Oxyd entspreche, welches $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffs der unvollkommenen Säure enthält, und dieses Oxyd ist vielleicht dasjenige, welches, wie wir gesehen haben, in der Verbindung mit Salzsäure und Quecksilberoxydul sich befindet. Der Schwefel in diesen beiden Schwefelverbindungen verhält sich demnach = 3 : 2. Ich glaube, dafs dasjenige, was ich in den Anmerkungen zum chemischen Mineralsystem hierüber angeführt habe (s. B. XXII. S. 274 fg. d. J.), durch diese Untersuchungen hinlänglich auseinander gesetzt worden ist.

Ich kann die Zusammensetzung des von *Laugier* künstlich erzeugten Schwefelarseniks nicht erklären. Sie stimmt nicht, wenn man sie als eine einfache Schwefelverbindung betrachtet, mit der Lehre von den chemischen Proportionen; sie kann aber eine Vereinigung aus zwei Schwefelverbindungen seyn, derjeni-

186 Berzelins über die Zusammensetzung

gen aus zwei Arten Schwefeleisen ähnlich, welche ich a. a. O. (B. XXII. S. 293 d. J.) angeführt habe. Die höheren Schwefelverbindungsstufen des Arseniks sind noch nicht genau bekannt. Ich habe in meinen älteren Versuchen gefunden, daß 100 Th. mit 380 Th. Schwefel verbunden werden können, wobei ein Ueberschuß an Schwefel auf der Oberfläche abgesondert sich zeigte, welcher nach der Abkühlung sich leicht vom Schwefelarsenik trennte; in späteren Versuchen habe ich 1 Theil Arsenik mit 7 Theilen Schwefel zusammengeschmolzen, und obgleich auch hier etwas Schwefel abgesondert auflag, so bin ich doch der Meinung, daß durch innigere Vermischung (der Versuch wurde in einer gläsernen Röhre von 1 Zoll Weite im Lichten und 6 Zoll Länge angestellt), auch dieses in die Verbindung hätte eingehen können. Die herausgenommene abgekühlte Schwefelverbindung war weich und elastisch wie Caoutchuk und blieb lange so; aber nach 14 Tagen war sie fast erhärtet. Durch Oxydation mit Königswasser und Fällung durch Barytsalz fand man, daß sie aus 1 Theil Metall und 7 Th Schwefel bestand. Ich kann sie nur für eine Zusammenschmelzung aus Schwefel und Schwefelarsenik halten. Es bleibt also noch zu untersuchen übrig, wie die höheren Schwefelverbindungen des Arseniks ohne Einmischung von Schwefel hervorgebracht werden können.

5) Die Sättigungscapacität der Molybdänsäure.

Bucholz hat mit vieler Genauigkeit die Oxydationsstufen dieses Metalls untersucht. Er fand, daß 100 Th. Schwefelmolybdän, welche 1 Theil einge-

mengte Stoffe enthielten, 289 bis 290 Th. schwefelsauren Baryt gaben, mithin aus 60 Th. Metall und 40 Th. Schwefel bestehen, und das 100 Th. reines Schwefelmolybdän 90 Th. Molybdänsäure geben. In anderen Versuchen fand er, das 100 Th. Molybdänmetall, mit Salpetersäure oxydirt, 149 bis 150 Th. Molybdänsäure geben. Diese Versuche stimmen also sehr gut mit einander überein, und zeigen, das dieses Metall sich mit $\frac{2}{3}$ seines Gewichts Schwefel und mit der Hälfte seines Gewichts Sauerstoff vereinigt. Allein der Schwefel im Schwefelmetall entspricht nicht dem Sauerstoff in der Säure, sondern, wie beim Arsenik, einer niedrigeren Oxydationsstufe, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die molybdänige Säure ist, welche *Buchholz* ebenfalls entdeckt hat.

Um die Sättigungscapacität der Molybdänsäure zu bestimmen, bereitete ich molybdänsaure Baryterde; dieses Salz hat aber die Eigenschaft, sich theilweise zu zersetzen, wenn man es, um das Wasser auszutreiben, glühet, indem es eine blaue Farbe annimmt. Wird es nachher in Salpetersäure aufgelöst, und mit Schwefelsäure niedergeschlagen, so wird der Niederschlag ebenfalls blau. Ich bediente mich statt jenes Salzes des molybdänsauren Bleioxyds, durch dessen Synthese ich den Gehalt an Bleioxyd zu bestimmen suchte. 10 Gr. salpetersaures Bleioxyd wurden im Wasser aufgelöst, und mit neutralem molybdänsauren Ammoniak niedergeschlagen, welches letztere sich in einer Ammoniak in Ueberschusse haltenden Flüssigkeit abgesetzt hatte; (dasjenige, welches man durch allmähliges Abdunsten der Flüssigkeit erhält, ist ein saures Salz). Der Niederschlag wog, nach Waschen und Glühen 11,086 Gr. Die Flüssigkeit, woraus er abge-

188 Berzelius über die Zusammensetzung

schieden wurde, trübte sich nicht im geringsten durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak. Da in diesem 11,086 Gr. molybdänsauren Bleioxyd 6,731 Th. Bleioxyd befindlich sind, so muß dieses Salz aus:

Molybdänsäure 39,185 — 100.

Bleioxyd 60,815 — 155,3, bestehen.

Diese 155,3 Th. Bleioxyd enthalten 11,129 Th. Sauerstoff, aber $11,129 \times 3 = 33,387$; man findet also, daß diese Säure dreimal den Sauerstoff der Base enthält, und sie muß also aus:

Molybdän 66,613 — 100.

Sauerstoff 33,387 — 50,12 zusammengesetzt seyn.

6) Die Zusammensetzung der Chromsäure und ihre Sättigungscapacität.

Zu diesen Untersuchungen bereitete ich ein, von anderen fremden Einmischungen, aufser salpetersaurem Kali, freies chromsaures Kali, mit welchem ich aus salpetersaurem Bleioxyd und salzsaurer Baryterde die chromsauren Salze, welche analysirt werden sollten, niederschlug.

Chromsaures Bleioxyd. 10 Gr. salpetersaures Bleioxyd, mit chromsaurem Kali gefällt, gaben einen gelben Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Glühen 9,8772 Gr. wog. Die Flüssigkeit, woraus er gefällt worden, mit schwefelsaurem Ammoniak versetzt, gab keine Spur von rückständigem Bleioxyd. Das chromsaure Bleioxyd besteht mithin aus:

Chromsäure 31,853 — 100.

Bleioxyd 68,147 — 213,924.

Diese 213,924 Th. Bleioxyd enthalten 15,54 Th. Sauerstoff.

10 Gr. feingeriebenes Pulver von auserlesenen Krystallen natürlichen chromsauren Bleis wurden mit einer Mischung von concentrirter Salzsäure und Alkohol übergossen, wodurch es nach wenigen Augenblicken, unter Wärmenbindung und Entwicklung eines starken Aethergeruchs, zersetzt wurde. Die Auflösung war grün und liefs ein weifses Pulver von salzsaurem Bleioxyd fallen, welches mit Alkohol wohl ausgewaschen wurde. Das salzsaure Bleioxyd, in kochendem Wasser aufgelöst, liefs 0,1 Gr. fremde Materien zurück, welche nicht dem chromsauren Blei angehörten. Die Auflösung, in einem getrogenen Platintiegel bis zur Trockne abgedampft, gab 8,435 Gr. salzsaures Bleioxyd, welche 6,769 Th. Bleioxyd enthielten, aber $99 : 67,67 :: 100 : 68,38$. Die grüne Auflösung, mit Aetzammoniak niedergeschlagen, gab Chromoxydulhydrat, welches nach dem Waschen und Glühen 4,388 Gr. wog. Die rückständige ammoniakalische Auflösung hielt noch ein wenig Chromoxydul aufgelöst, welches nach Abdampfen des salzsauren Ammoniaks in einem Platintiegel 0,051 Gr. wog; mit der übrigen zusammengenommen, beträgt es 2,491 Gr. aber $99 : 24,01 :: 100 : 24,25$. Die Analyse des natürlichen chromsauren Bleis hatte also gegeben:

Bleioxyd 68,38

Chromoxydul 24,25

Verlust 7,37

Diese Analyse giebt etwas mehr Bleioxyd als die vorhergehende, obgleich die Abweichung nur $\frac{1}{4}$ Procent beträgt. Die Ursache davon liegt wohl in der Schwierigkeit, das salzsaure Bleioxyd, nach welchem der Gehalt an Bleioxyd berechnet ist, vollkommen wasserfrei zu erhalten, ohne selbiges so zu erhitzen,

dass irgend ein Theil davon verflüchtigt wird. Wir finden, dass 54,62 Th. Chromsäure 24,25 Th. Chromoxydul und 7,57 Th. Sauerstoff enthalten, welcher letztere in diesem Versuche den Verlust ausgemacht hat; 68,88 Th. Bleioxyd enthalten 4,9 Th. Sauerstoff, welches $\times \frac{1}{3} = 7,35$, so dass der Sauerstoff, welchem die Chromsäure, indem sie sich in Chromoxydul verwandelt, verliert, $\frac{1}{3}$ Mal so viel wie der Sauerstoff in der Base, wovon die Säure gesättigt war, beträgt.

Chromsäure Baryterde, durch Fällung von salzsaurem Baryt mit chromsaurem Kali erhalten und geküht geglähet, wurde in einer Mischung von Salzsäure und Alkohol aufgelöst; der Alkohol wurde zum größten Theil abgedampft, und nachher viel Wasser zugesetzt; die Baryterde wurde mit Schwefelsäure und das Chromoxydul mit Ammoniak niederschlagen: 10 Gr. chromsäure Baryterde gaben 9,1235 Gr. Baryterde und 3,045 Gr. Chromoxydul. Chromsäure Baryterde gab also 100 Baryterde plus wie folgt: 100 Baryterde 59,88 Chromoxydul 30,45 Verlust 9,66

Diese 59,88 Th. Baryterde enthalten 5,46 Th. Sauerstoff, welche $\times \frac{1}{3} = 9,39$. Hier findet wieder dasselbe Verhältniß Statt, wie wir beim Bleioxyd gesehen haben; die kleine Abweichung von nicht völlig $\frac{1}{3}$ Proc. rührt davon her, daß eine kleine Portion Chromoxydul dem schwefelsauren Baryt immer anhängt, welches nicht durch überschüssige Säure abgeschieden werden kann, weshalb die Schwefelsäure Baryterde, die man bei der Analyse erhält, nach dem Glühen eine gelbliche Farbe hat. Daher rührt es ebenfalls, daß die Sättigungscapacität nach der Analyse

des Barytsalzes etwas höher ausfällt, als nach dem des Bleisalzes. In drei Versuchen fand ich, daß auf 100 Theil Chromsäure sich mit 149,15; 149,24 und 149,15 Theil Baryterde verbinden, welches die Sättigungscapazität 15,59 bis 15,67 giebt; aber in allen diesen Versuchen spielte die schwefelsaure Baryterde im Gefäß, und die Gegenwart des Chromoxyduls konnte nur durch Läßrohr zwar schwach, aber doch kenntlich durch Flüße dargethan werden.

Um aus den angeführten Versuchen auf die Zusammensetzung der Chromsäure schließen zu können, war es nöthig, den Sauerstoffgehalt des Oxyduls zu kennen, welches entweder eben so viel oder etwas mehr als zur Verwandlung in Säure erforderlich beigetragen mußte; im ersten Fall enthält die Chromsäure 6, und im letzteren 7, so wie die Phosphorsäure und die Arseniksäure, 2,12 Mal so viel Sauerstoff, wie die Base, wodurch sie neutralisirt wird. Da ich mich dem vollkommen reducirten Chrommetall verschaffen konnte, so beschloß ich, die Oxydation des Chromoxyduls mit Salzsäure zu untersuchen, und seinen Gehalt an Sauerstoff daraus zu berechnen. Ich ließ das Chromoxydul in Salzsäure auf dampfen, die Auflösung bis zur Trockne ab, und trocknete sie bei sehr starker Hitze auf einer Sandbatterie, wobei es sich in eine voluminöse, röthliche, pulverförmige Masse verwandelte. Sie wurde im Wasser aufgelöst, welches langsam, aber vollendet eingegeben, und mit Aetzammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wog 3,05 Gr. Die durchgeschickte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure zersetzt, und nachher mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, wodurch 15,64 Gr. salzsaures Silberoxyd erhalten wurde. 1. Schlag ich

192 Berzelius über die Zusammensetzung

sie mit dem Silbersalze zuerst nieder, so erhielt ich einen sehr chromhaltigen Niederschlag, welcher also zur Berechnung des Gehalts an Salzsäure gar nicht angewandt werden konnte. Wird aber hingegen das Chromoxydul zuerst mit Ammoniak niedergeschlagen, so erfolgt solches nicht; aber ich vermüthe, daß ein Theil der Salzsäure sich vom Oxydul nicht vollkommen abscheidet. Nach dem angeführten Versuche waren 100 Th. Salzsäure mit 102,3 Th. Oxydul vereinigt gewesen, woraus folgt, daß 100 Th. des Oxyduls 28,5 Th. Sauerstoff enthalten müssen. Enthält die Chromsäure in den Salzen $2\frac{1}{2}$ Mal den Sauerstoff der Base, so muß das Oxydul 20 Proc. Sauerstoff enthalten; enthält sie hingegen 3 Mal den Sauerstoff der Base, so muß das Oxydul 30,0 Proc. Sauerstoff enthalten. Obgleich das angeführte Resultat um $2\frac{1}{2}$ Proc. davon abweicht, so hat man doch sehr vielen Grund zu vermüthen, daß es sich so verhalte; denn das andere Alternativ weicht nicht mehr als um 2 Proc. ab.

Wenn wir also den durch die Synthese erhaltenen Versuch des chromsauren Bleioxyds, nach welchem die Sättigungscapacität der Säure 15,33 ist, als das sichersten ansehen, und wenn wir annehmen, daß die Chromsäure 3 Mal so viel Sauerstoff enthält, als ihre Sättigungscapacität beträgt, so besteht die Chromsäure aus:

Chrom	53,913	→ 100
Sauerstoff	46,087	→ 85,65

und das Chromoxydul aus:

Chrom	70	→ 100
Sauerstoff	30	→ 42,86

Fauquelin fand, daß das Chrom eine Oxydationsstufe zwischen der Säure und dem Oxydul habe. Ich habe

seinen Versuch wiederholt, und ich fand, daß dieses Oxyd, braun von Farbe, in Säuren auflöslich ist, und im Glühen Sauerstoffgas giebt, wornach grünes Oxydul übrig bleibt. Ich habe jedoch seine Zusammensetzung nicht untersucht. Man erhält es am besten, wenn salpetersaures Chromoxydul zur Trockne abgedampft, und das trockene Salz, so lange noch Salpetergas sich entwickelt, erhitzt wird, wobei jedoch die Hitze nicht gar zu hoch gehen darf. Das Daseyn dieses Oxyds scheint noch ferner zu beweisen, daß das Verhältniß zwischen dem im Oxydul und dem in der Säure befindlichen Sauerstoff nicht = 3 : 5 seyn kann.

Ehe ich das Chromium verlasse, werde ich von der Entzündung, welche beim Glühen des Oxyduls entsteht, einige Worte anführen. Wenn man das Oxydul über einer Weingeistlampe erhitzt, so geht das Wasser weg, und das Oxydul wird dunkelgrün, beinahe schwarz. Es ist jetzt in Säuren sehr schwer aufzulösen. Wird es dann gewogen, und bis zum Glühen erhitzt, so verglimmt es einen Augenblick, und scheint zu brennen, dieses hört aber bald auf, und die Hitze nimmt wieder bis zur Hitze des umgebenden Feuers ab. Das Gewicht des Oxyduls ist nach dem Abkühlen verändert, aber das Oxydul hat jetzt die schöne, hellgelbe Farbe, welche geglühetem Chromoxydul zukommt, erhalten, und es ist auf dem nassen Wege durchaus in Säuren unauflöslich. Behielt das Oxydul etwas von der Säure, woraus sie niedergeschlagen worden, so geht diese in der Form eines Rauchs im Augenblick der Entzündung weg; aber das Oxydul verliert dabei selten über 1/4 Proc. Daß diese

Feuererscheinung eben dieselbe ist, welche bei einigen antimonsauren Salzen und beim Gadolinit Statt findet, ist nicht zu zweifeln. (Ich verweise deshalb auf das, was ich hievon in der Vergleichung der älteren und neueren Theorie von der Natur der oxydirten Salzsäure, in *Gilberts* n. Ann. B. XX. S. 396 fg. angeführt habe.

7) Die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Wolframsäure.

Bucholz hat die Zusammensetzung der Wolframsäure untersucht und gefunden, daß 100 Th. Wolfram 24 bis 25 Th. Sauerstoff aufnehmen. Da ich kein Wolframmetall zur Hand hatte, so versuchte ich durch Verwandlung der Säure in Schwefelwolfram, seinen Gehalt an Sauerstoff zu bestimmen. Die Säure läßt sich jedoch durch Schwefel allein höchst unvollkommen zersetzen. Mit Schwefelquecksilber hingegen geht es ziemlich leicht; aber man erhält eine doppelte Verbindung aus Quecksilber und Wolfram, woraus das Quecksilber bei einer Temperatur, bei welcher das Glas schmilzt, sich nicht vollkommen herausjagen läßt; disser Versuch kann also in gläsernen Gefäßen nicht gemacht werden. Er wurde deshalb auf folgende Art angestellt: Wolframsäure, welche aus einem sehr reinen krystallisirten wolframsauren Ammoniak erhalten worden, wurde mit 4 Mal so viel vollkommen reinem Schwefelquecksilber vermengt. Das Gemeng wurde in einem kleinen hessischen Tiegel, welcher mit einem andern wohl bedeckt war, eingestampft; und beide in einen größeren Tiegel eingesetzt, mit Kohlen bedeckt und ein passender Deckel darüber gelegt. Die noch unverbrannten Kohlen, welche den Tiegel umgaben,

hinderten den Zutritt des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft zum Schwefelmetall während der Abkühlung. Das Schwefelwolfram bildete ein eisengraues Pulver, welches unter dem Polierstahl eine sehr schöne Politur annimmt, und mit einem polirten Hammer zu einer metallisch glänzenden, ziemlich zusammenhängenden Masse von gleicher Farbe mit dem Schwefelkupfer, zusammengeschlagen werden kann.

100 Theile dieses Schwefelwolframs, mit Königswasser zerlegt, gaben durch Fällung der dabei gebildeten Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt, 182 Theile schwefelsauren Baryt, welche 25,109 Th. Schwefel entsprechen. Das Schwefelmetall besteht mithin aus:

Wolfram	74,891	—	100.
Schwefel	25,109	—	33,53.

100 Theile desselben Schwefelwolframs, in einem Platinatiëgel zu Wolframsäure verbrannt, gaben 93,5 Th. Wolframsäure. Da diese 74,891 Th. Metall enthalten, so muß die Säure aus:

Wolfram	80,1	—	100.
Sauerstoff	19,9	—	24,844 bestehen.

Wir finden also hier, daß, wie bei dem Arsenik und Molybdän, das Schwefelmetall nicht der Säure proportional ist, sondern einer Oxydationsstufe, welche nur $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff wie die Säure enthält. Wenn wir also die Zusammensetzung der Säure aus der Zusammensetzung des Schwefelmetalls berechnen, so bekommt man gerade 20 Proc. Sauerstoff, d. i. 100 Th. Metall nehmen 25 Th. Sauerstoff auf.

Um die Sättigungscapacität der Wolframsäure ausfindig zu machen, analysirte ich krystallisirtes, wolframsäures Ammoniak, welches in mehreren Versuchen 86,9; 87; 87,8 bis 88,8 Proc. Wolframsäure gab. Das

196 Berzelins über die Zusammensetzung

entwickelte Ammoniak wurde durch einen gewogenen und mit Aetzkali gefüllten Recipienten, welcher das Wasser aufnahm, geleitet, und ich erhielt auf diese Art in dem letzten dieser Versuche 5,65 Proc. Ammoniak und 5,57 Proc. Wasser, welche beide in einem solchen Verhältnisse stehen, daß das Wasser zweimal den Sauerstoff des Ammoniaks enthält. In diesem Fall besteht dieses Salz, nach einer aus diesen Versuchen gezogenen Mittelzahl, aus:

Wolframsäure	87,000	—	100.
Ammoniak	6,358	—	7,285.
Wasser	6,662.		

Diese 7,285 Th. Ammoniak enthalten 3,38 Th. Sauerstoff, aber $3,38 \times 6 = 20,28$; die Säure enthält also 6 Mal so viel Sauerstoff wie das Ammoniak. Im fossilen wolframsauren Kalk (dessen Analyse schon B. XVI d. J. S. 488 angeführt worden) wo 19,4 Th. Halckerde mit 80,417 Th. Wolframsäure vereinigt sind, ist die Säure mit einer Quantität Base verbunden, deren Sauerstoff gerade doppelt so viel, d. i. 6,76 beträgt, und die Säure enthält also, sowohl in diesem als im natürlichen Doppelsalze aus wolframsaurem Eisenoxydul und wolframsaurem Manganoxydul, bloß 3 Mal so viel Sauerstoff als die Base; dieses stimmt ebenfalls mit den Verbindungen der Chromsäure und der Molybdänsäure überein. Wenn man sich auf die Analysen der wolframsauren Salze mehr als auf die vorher angeführten Versuche verlassen kann, so würde die Säure $3,38 \times 6 = 20,28$ Proc. Sauerstoff enthalten, und vielleicht ist dieses das richtigere Resultat.

Wenn man wolframsaures Ammoniak in einer mit einer Vorlage versehenen gläsernen Retorte zerlegt, um zu verhindern, daß die Luft nicht mit der

in der Retorte zurück bleibenden Säure in Berührung komme, so hat die rückständige Säure eine schöne und reiche Indig-blaue Farbe, welche sie an der Luft behält. Das blaue Pulver löst sich langsamer als die gelbe Säure in Aetzammoniak auf, aber es giebt ein farbenloses wolframsaures Ammoniak. In einem offenen Tiegel, einer höheren Temperatur ausgesetzt, wird es bei einem gewissen Wärmegrad gelb, und wenn man es, so wie diese Färbung eintritt, aus dem Feuer nimmt, so ist es an der Oberfläche gelb, aber am Boden blau; dieses zeigt also an, daß die Veränderung der Farbe durch Berührung mit der Luft erfolgt; aber das Gewicht der Säure wird davon nicht verändert, oder doch höchstens nur um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Proc. vermehrt, welches wohl nicht einem Uebergang von einer Oxydationsstufe in eine andere zugeschrieben werden kann. Gelbe Wolframsäure, im Sonnenschein stehend, wird nach einiger Zeit grün, solches geschieht ebenfalls, wenn sie in offenem Feuer weiß geglüht wird. Ihr Gewicht wird dadurch nicht verändert, und sie erhält ihre gelbe Farbe nicht eher wieder, als wenn sie in Alkali aufgelöst und niedergeschlagen wird. Die blaue Wolframsäure verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker. Ich kann eine solche unbedeutende Oxydation nicht erklären, wenn das blaue Oxyd nicht als eine Vereinigung der Säure mit dem Wolframoxyd in einem solchen Verhältnisse gedacht wird, daß die Säure 6 Mal den Sauerstoff des Oxyds enthält.

Um zu finden, ob das Wolfram nicht eine noch niedrigere Oxydationsstufe hat, welche dem Schwefelwolfram, dessen Analyse vorher angeführt worden, proportional ist, wurde Wolframsäure in einer gläser-

nen Röhre, während ich Wasserstoffgas dadurch leitete, geglüht. Das Gas verschwand im Anfange, und wurde durch Wasserdämpfe ersetzt; als sich letzteres nicht mehr bildete, wurde das Feuer weggenommen, das Wasserstoffgas liefs ich aber bis zum Abkühlen der Röhre durchströmen. Die Säure hatte sich jetzt in ein schönes chocoladebraunes Pulver verwandelt, welches so entzündlich war, dafs es sich in einer weit geringeren als Glühhitze entzündete, und wie Feuerschwamm, mit Zurücklassung gelbgrüner Wolframsäure, verglimmte. 100 Th. des braunen Oxyds gaben 107 Th. Wolframsäure, enthielt also 14 Proc. Sauerstoff, d. i. das Metall nimmt in diesem Oxyd $1\frac{1}{3}$ Mal so viel Sauerstoff als in der Säure auf, dieses Oxyd ist also dem Schwefelmetall proportional. Ich habe gefunden, dafs es sich weder von Säuren, noch von Alkalien auflösen läfst.

8) Versuche über die Oxydationsstufen des Antimons und die Sättigungscapacität seiner Säuren.

In meiner Abhandlung über die Oxydationsstufen verschiedener Metalle *) habe ich gezeigt, dafs Antimon ein Oxyd giebt, welches eine Salzbase ist, und zwei, welche Säuren sind. Bei diesen Versuchen fand ich es sehr schwer, den ungleichen Sauerstoffgehalt dieser Oxydationsstufen zu bestimmen. Die einzige Zahl, welche ich ziemlich genau gefunden zu haben glaubte, war, dafs 100 Th. Antimon 37,3 Th. Schwe-

*) d. J. B. VI. S. 144 — 176.

fel aufnehmen, und daß, da das Schwefelantimon mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, ohne Ueberschuß an Wasserstoff oder Schwefel, in Salzsäure sich auflöst, und salzsaures Antimonoxyd bildet, 100 Th. Antimon im Oxyd 18,6 Th. Sauerstoff aufnehmen. In der Voraussetzung, daß die folgenden Oxydationsstufen sich zum Oxyd wie $1\frac{1}{2}$ und 2 verhalten, schrieb ich die Abweichungen der Versuche hievon den Unvollkommenheiten in denselben zu, und berechnete daher, den Sauerstoffgehalt der Antimonsäuren höher, als ich ihn durch Versuche gefunden hatte. Da ich, im Zusammenhang mit späteren Versuchen, die älteren genauer wiederholte, fand ich, daß ein Fehler im Raisonnement mich irre geführt, und daß der Versuch zuverlässiger war, als ich es vermuthet hatte. Ich hatte nämlich gefunden *), daß, wenn vollkommen ausgeglühete antimonige Säure mit gleich viel fein geriebenem Antimonmetall genau vermengt, und in einem vor dem Eindringen der Luft verschlossenen Gefäße erhitzt wurde, die unvollkommene Säure zum Oxyd sich reducirte, wobei sie gerade $\frac{1}{3}$ so viel Metall, als sie vorher enthielt, aufnahm; dieses kann wohl auf keine andere Art erklärt werden, als daß das Metall in der unvollkommenen Säure $1\frac{1}{3}$ Mal so viel Sauerstoff wie im Oxyd, und nicht, wie ich es früherhin vermuthete, $1\frac{1}{2}$ Mal so viel aufnimmt. — Ich oxydirte eine Portion Antimonmetall mit reiner rauchender Salpetersäure, und dampfte die oxydirte Masse ab, trocknete sie, und glühte sie in einem gewogenen Platinatiegel. Ich fand nun daß 100 Th. Metall,

*) A. s. O. S. 149.

200 Berzelius über die Zusammensetzung

wenn sie in die unvollkommene Säure verwandelt werden, ziemlich unveränderlich 24,8 Th. Sauerstoff aufnehmen, dieser Versuch diene also, besser als irgend ein anderer, als Anhaltungspunkt für die genaue Berechnung bei den Analysen der anderen Oxyde. Ich fand, daß die Ursache der abweichenden Resultate in meinen übrigen Versuchen darinnen lag, daß sie in gläsernen Kolben vorgenommen wurden, welchen kein so hoher Hitzgrad gegeben werden konnte, um den Sauerstoff aus der zugleich gebildeten Antimonsäure herauszujagen; von der letzteren war also immer etwas mit der für rein gehaltenen unvollkommenen Säure vermischt. Aber 24,8 ist nicht $1\frac{1}{3}$ Mal der Sauerstoff des Antimonoxyds, sondern gerade $1\frac{1}{3}$, denn $18,6 \times 1\frac{1}{3} = 24,8$. In meinen älteren Versuchen hatte ich zugleich gefunden *), daß 100 Th. antimonige Säure 30 $\frac{1}{2}$ Th. Kali, dessen Sauerstoff 5,16 ist, sättigen.

Da nun die antimonige Säure aus:

Antimon 80,13 — 100,0.

Sauerstoff 19,87 — 24,8.

bestehen muß, so findet man leicht, daß ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts an Sauerstoff seyn muß; denn $5,16 \times 4 = 20,64$, welches zwar etwas mehr beträgt, als der Sauerstoffgehalt der unvollkommenen Säure; es ist aber auch nicht so leicht mit Verbindungen, die von sehr schwachen Verwandtschaften abhängen, vollkommen genaue Versuche zu erhalten. Man kann also aller Wahrscheinlichkeit nach ihre Sättigungscapacität auf $\frac{19,87}{4} = 4,97$ setzen.

*) A. a. O. S. 167.

Meine älteren Versuche hatten in der Antimon- säure niemals mehr als 31 Theile Sauerstoff auf 100 Th. Metall gegeben, und in einigen derselben hatte ich nur 129 Th. erhalten. Ich glaubte, daß die Antimonsäure $1 \frac{1}{3}$ Mal so viel Sauerstoff wie die unvollkommene Säure, oder welches dasselbe ist, doppelt so viel wie das Oxyd, enthalten müsse, und daß in allen Versuchen selbige mit Salpetersäure hervorzubringen, nur ein Gemisch aus unvollkommener Säure und vollkommener Säure erhalten würde. Ich bereitete daher diese Säure mit Königswasser, welches ich in großem Ueberschuß zusetzte, und das Gemisch beinahe zur Trockne abdampfte. Ich verdünnte es nachher mit Wasser, das erhaltene weiße Pulver, welches wasserhaltige Antimonsäure war, wurde so lange mit Wasser gewaschen, als das durchgehende durch Silbersolution noch auf Salzsäure reagirte, und nachher getrocknet; 100 Th. wasserhaltige Antimonsäure wurden hierauf in einer gläsernen Retorte mit Vorlage, bis nahe zum Glühen, erhitzt; wobei es blos eine citronengelbe Farbe erhielt, und 4,5 Th. reines Wasser gab. Das in der Retorte rückständige gelbe Pulver wurde im Platinatiegel so lange, bis es rein weiß aussah, gebrannt, wobei 91,18 Th. antimonige Säure übrig blieben, welche also 3,82 Th. Sauerstoff gegeben hatten; werden diese zu den 18,117 Th. Sauerstoff in der vollkommenen Säure addirt, so findet man in 95 Th. Säure 21,937 Th. Sauerstoff. Der Sauerstoff des Wassers ist 4,412, welches mit 5 multiplicirt = 22,06. Die Säure hatte also 5 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser, womit sie vereinigt gewesen war, enthalten; man findet auch, daß die unvollkommene Säure, welche sowohl bei der Analyse dieser Verbin-

dung, als der antimonsauren Salze erhalten wird, immer 4 Mal den Sauerstoff der damit vereinigten Base hält; es ist also klar, daß wenn antimonigsaure Salze durch Oxydation zu antimonsauren Salzen übergehen, diese ihre Neutralität behalten, wie wir es bei den übrigen Salzen der unvollkommenen Säuren gefunden haben. Ferner, wenn der Sauerstoff in der unvollkommenen Säure sich nach den Versuchen zum Sauerstoff in der vollkommenen Säure wie 24,8 : 31 und nicht wie 24,8 : 37,2 verhält, so dringt sich uns die Vermuthung auf, daß dies nicht von Fehlern in den Versuchen herrührt; es ist aber $24,8 : 31 = 4 : 5$. Die Antimonsäure muß also diesem gemäß $1\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als die unvollkommene Säure enthaltend angesehen werden, und ihre Sättigungscapacität muß $\frac{1}{5}$ ihres Gehalts an Sauerstoff seyn. Sie besteht dann aus:

Antimon 76,34 — 100.

Sauerstoff 23,66 — 31.

Die Progression der Oxydationsstufen des Antimons ist also $= 1 : 1\frac{1}{3} : 1\frac{2}{3}$ oder wie 3 : 4 : 5 *).

*) Soll wohl heißen wie 6 : 9 : 10.

Bschf.

(Die Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Papin's Digestor
mit
neuen Verbesserungen
vom
Professor Muncke.

Ein Aufsatz über die Bereitung der Knochengallerte mittelst eines Dampfkessels in München, welchen ich so eben im 3. H. B. 20 dieser Zeitschrift gelesen habe, mahnt mich an eine dem größeren Publicum abzutragende Schuld. Lange habe ich mich nämlich mit diesem Gegenstande nicht ohne Erfolg beschäftigt, und hätte von meinen Bemühungen schon früher Rechenschaft abgelegt, wenn ich nicht durch zufällige Umstände daran verhindert worden wäre, wie ich mit wenigen Worten zu erzählen mir erlaube.

Der Dampfkessel ist bekanntlich von *Dionysius Papinus* zu der Zeit erfunden, als derselbe Professor der Physik in Marburg war, aber man hat dort so wenig auf diese wichtige Erfindung geachtet, daß ich unter den vielen Antiquitäten des physikalischen Cabinettes der dortigen Universität weder überhaupt einen Digestor, noch insbesondere irgend einen auf die erste Idee sich beziehenden Apparat vorgefunden habe.

es sey denn, daß ein Würfel von starkem Messingblech, sechs Zoll Seite haltend, dahin zu rechnen ist, welcher durch eine 1,5 zöllige eingeschrobene Platte verschlossen wird, an der einen Ecke aber in eine kurze Röhre von der Dicke einer Schreibfeder ausläuft, und schwerlich etwas anders als ein erster, roher Apparat zu Versuchen mit Wasserdämpfen seyn kann, wie auch H. H. *Mayer* in Göttingen nach meiner Beschreibung desselben vermuthete. Indem ich nun vergebens die zur Geschichte dieser wichtigen Erfindung gehörigen Gegenstände aufsuchte, bemühte ich mich, sie selbst zur Vollendung zu bringen, um so mehr, da ich die von *Edelkranz* angegebene Construction aus Gründen der Technik und Mechanik verwerfen mußte. Durch die Benutzung mehrerer schon früher bewährt gefundener Erfindungen gab ich demselben endlich diejenige Gestalt, welche in beiliegender Zeichnung *) ausgedrückt, und vollständig erst in einem Exemplare des hiesigen Cabinettes, ohne die allerneuesten Verbesserungen aber schon in mehreren, namentlich einem für das chemische Laboratorium in Göttingen, einem für H. P. *Pfaff* in Kiel und zweien für die beiden Cabinette in Marburg von dem dortigen sehr accuraten Mechanikus *Schubarth* ausgeführt ist. Eine Beschreibung desselben, so wie der damit angestellten Versuche bestimmte ich für die Schriften der Marburger Ges. zur Bef. der gesammten Naturwissenschaften; weil aber der erste Band derselben noch einige Zeit ausbleiben möchte, die Anstalt in München aber hoffentlich baldige Nachahmung finden wird, so theile ich mit der Bekanntmachung um so mehr, als

*) S. die Kupfertafel des vorigen Hefts.

ich von einigen wesentlichen Vorzügen der von mir gewählten Construction überzeugt zu seyn glaube. Der dort gebrauchte Digestor scheint mir nämlich folgende Mängel zu haben:

1) Dafs der obere Deckel eingeschliffen ist, erhöht den Preis, und macht die Behandlung schwieriger. Wer die Feinheit dampfdicht eingeschliffener Ränder von Messing kennt, wird wissen, dafs man sie fast mit dem Nagel am Finger beschädigen kann. Werden sie aber einmal mit einem Tuche abgerieben, woran etwas Schmutz oder Sand hängt, oder wenn gar der Deckel einmal aus den Händen fällt, oder angestossen wird *), so ist diese Arbeit verdorben. Dem Andrücken durch Keile ziehe ich ausserdem das Anziehen mittelst Schrauben weit vor.

2) Die zum Ablassen der Brühe angesetzte Röhre erhöht zwar die Bequemlichkeit, vermindert aber dafür die Dauerhaftigkeit ausnehmend, läfst die feinen Theilchen der zerfallenen Knochen mit durch, und bringt den Nachtheil, dafs noch eine Fläche ausgeschliffen werden mufs. Ueberhaupt halte ich die dort gewählte Methode des Einmauerns, wornach der Kessel gar nicht herausgenommen werden kann, nicht für rathsam, indem es dadurch unmöglich **) wird, ihn gehörig zu reinigen.

*) Alles dies aber ist bei dem bequemen Mechanismus, durch welchen der Deckel emporgehoben und in die Höhe gehalten wird (s. F. IV. der Abbildung B, 20. H. 3), so, wie bei dem übrigen in jener Anstalt gebräuchlichen Verfahren nicht zu fürchten.

**) Soll wohl bloß heißen „schwieriger“; ich kann indefs

5) Die dort angebrachte Verengung nach oben ist zwar bei der gewählten Größe nothwendig, hat aber zugleich den wesentlichen Nachtheil, daß die ganze Stärke desselben auf die so schwer zu bestimmende Dicke des Metalles reducirt ist, welches ich ungern gestatten möchte.

4) Nach der Zeichnung zu schliessen, ist das Ventil bei weitem zu dick und zu wenig conisch, zugleich auch zu unbequem, worüber sich aus dem Folgenden das Weitere ergeben wird.

versichern, daß die Operation mir sehr leicht von Statten zu gehen und gerade durch das Feststehen des Kessels begünstigt zu werden schien. — Man wird zugeben, daß Operationen im Kleinen, wozu der hier beschriebene Dampfkessel sehr gut geeignet ist, von denen im Großen unterschieden werden müssen, in welcher letzteren Beziehung mir die Einrichtungen in München kaum einen Wunsch mehr übrig zu lassen scheinen. Eben bei solchen Einrichtungen im Großen hat sich jede Vorrichtung zum Ablassen der Brühe, die man sonst gewiß gern entbehrt hätte, als ganz unentbehrlich erwiesen. — Dasselbe gilt auch von dem Zusammenschleifen der Theile, da sich die Unlegung mit Hanf, die nachher empfohlen wird, und die bei Versuchen im Kleinen ganz gut ausreichen mag, durchaus ungeeignet fand, um bei *Arbeiten im Großen*, die von *gemeinen Arbeitern* bewerkstelliget werden, ein dampfdichtes Schließen zu erhalten. — Gerade von dieser Seite hat sich Herr Finanzrath von *Eichthal* wesentliche Verdienste erworben an die Münchner Armenanstalten durch eine Einrichtung, die er dem Dampfdigestor in der Art giebt, daß auch von den Händen *gewisser Arbeiter* die Operation *im Großen* jedesmal mit gleicher Präcision, Sicherheit und Leichtigkeit ausgeführt wird.

Das Original des zum hiesigen physikalischen Cabinette gehörigen Digestors, wonach die sehr getreue Zeichnung durch einen Akademiker, Hrn. Finlay aus Schottland, gemacht ist, hält bis an den wenig gekrümmten Boden $5\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe und $3\frac{1}{3}$ Zoll Durchmesser im Lichten nach par. Mafs. Alle andere Theile haben genau die Proportion wie in der Zeichnung; und ich halte es daher für überflüssig, die Dimensionen bestimmt anzugeben. Er ist von geschlagenem $\frac{3}{4}$ Lin. dicken Kupferbleche gearbeitet, d. h. zusammengebogen, sowohl an der Seite als auch am Boden mit sogenannten Schwalbenschwänzen schlaghart gelöthet, und nachher genau in die gehörige Form getrieben. Oben ist der Rand in einen messingnen, bis 1 Lin. tief eingeschnittenen Ring versenkt und schlaghart gelöthet. Unter dem Boden her durchkreuzen sich zwei aus Eisendrath oder sogenanntem Nagel-eisen geschmiedete Bänder, deren Enden oben unter dem Ringe nach aufsen umgebogen sind, und hier die vier Preßschrauben tragen, durch welche der Deckel festgehalten wird. Ueber diese Bänder sind die äussern drei mit Einschnitten versehenen, aus der Zeichnung deutlich zu erkennenden eisernen Reife getrieben, deren unterer durch die drei Füße des Topfes getragen wird; und damit die Bänder nicht herabfallen, schliessen sie nicht blos überall genau an, sondern um den Folgen der ungleichen Ausdehnung des Metalles zu begegnen, ist das Kupfer von Innen etwas herausgetrieben. Die vier starken eisernen Klemmschrauben sind an den mit a, a; bezeichneten Rollen durch eine Schraube so befestigt, dass man sie alle nach einer Seite, ohne sie abzunehmen, herumdrehen, und damit den Deckel frei machen kann. Der Deckel

ist von Messing, hat in der Mitte einen im vertieften Messing eingeschlossenen eisernen Behälter für Quecksilber, worin man ein Thermometer senken, und dadurch die Hitze im Innern nahe genau bestimmen kann *). Zur Sicherung dient die dampfdicht abgeschrobene, mit einer engen, nur $\frac{1}{3}$ Lin. weiten Oefnung durchbohrte Röhre, deren oberer Ausgang durch das sehr stumpf zulaufende kleine eingeschlifene Kegelveil mittelst der durch eine Stahlfeder niedergedrückten Micrometerschraube geprefst wird. Absichtlich ist dieses Ventil sehr stumpf, weil ich gefunden habe, daß mehr cylindrische Ventile sich durch eingedrungene und verhärtete Gelatine leicht festklemmen, und da die Oefnung so klein ist, so bedarf es einer nicht sehr starken Feder, um die Elasticität der Dämpfe im Innern sehr weit zu treiben. Der obere Theil des Aufsatzes, in welchem das Ventil gegen alle Beschädigung gesichert festsetzt, kann abgeschroben, und ein Rohr zum Blasen mit Dämpfen oder eine andere Vorrichtung, die Elasticität der Dämpfe zu messen darauf geschroben werden. Zur Erläuterung des Ganzen darf ich jetzt nichts weiter hinzusetzen, als daß der ringförmige conische Vorsprung unter dem Deckel in die conische Vertiefung des Ringes am Topfe nicht eingeschliften ist, sondern daß ich das

*) Anfangs war dieser Behälter von unten eingeschroben. Weil aber das Eisen im Innern durch Nässe leicht rostet, und dadurch, so wie durch die entstehenden scharfen Ecken hinsichtlich des Reinigens nachtheilig ist: so habe ich denselben gleich beim Gute des Deckels ganz in Messing einschließen lassen.

dampfdichte Schließsen sowohl hierbei, als auch bei der Röhre, welche das Ventil trägt, durch etwas umgelegten, mit ein wenig gemeinen Rindstalg erweicheten Hanf erreicht habe. Endlich will ich noch hinzufügen, daß unter dem Deckel in den Ring ein kleines fein durchlöchertes Sieb von Kupfer 1,25 Zoll tief hineingelegt wird, welches sich leicht herausnehmen läßt, und dazu dient, um Körper aufzunehmen, die man ohne die Berührung mit der Flüssigkeit selbst bloß den Dämpfen der letzteren aussetzen will. Ein solcher Topf, durchaus gut und solide gearbeitet, kostet mit Emballage bei dem genannten Mechanicus *Schubarth* in Marburg 4 Rthdr.

So wie der Topf hier beschrieben ist, eignet er sich zunächst nur für wissenschaftliche Zwecke; denn er ist klein, zugleich aber so gesichert, daß man ohne alle Gefahr die verschiedensten Substanzen sowohl der Einwirkung der Dämpfe als auch der Flüssigkeiten bei sehr hohen Graden der Temperatur aussetzen kann. Bloß eine Menge anderweitiger Arbeiten und sonstiger Hindernisse haben mich bisher von der interessanten Untersuchung der Auflöslichkeit verschiedener Substanzen im Wasser oder in geistigen Flüssigkeiten bei erhöhten Graden der Temperatur zurückgehalten. Außerdem aber würde er auch zur Bereitung der Essenzen für geistige Firnisse, von denen in der Regel keine große Quantitäten erfordert werden, anwendbar seyn. Indes läßt er sich leicht für den ökonomischen Gebrauch, und namentlich zur Bereitung der Knochengallerte bequem einrichten. Zu diesem Ende würde ein flacher, gegossener Deckel zu schwer ausfallen, und müßte dieser daher von getriebenem

Kupferbleche gewölbt, unten aber gleichfalls mit einer ringförmigen conischen Erhöhung versehen seyn, welche mittelst etwas umgelegten Hanfes in den nach unten verjüngten Ring des Topfes dampfdicht gepreßt werden könnte. Ueber den Deckel müßte ein Kreuz aus starken eisernen Schienen gemacht werden, an den Enden mit Vertiefungen versehen, in welche die vier (oder wenn man bei einem grossen Topfe zweckmäßiger sechs bis acht wählen wollte) Schrauben der Schraubzwingen hineinpaßten, und sie fest andrückten. Das Ventil bliebe ungeändert, und das Gefäß für Quecksilber fiel ganz weg. Unter die Vorzüge einer solchen Construction rechne ich vornehmlich auch den, daß man sowohl das Kreuz als auch den Deckel sehr leicht abheben kann, um den Topf zu reinigen; denn der Deckel findet sich nie festgeklemmt, wie bei eingeschlifenen und fest eingepreßten Rändern gar leicht der Fall zu seyn pflegt. Endlich würde ich auch nicht rathen, den Kessel fest einzumauern, sondern ihn in einen gemauerten Behälter, so wie die eisernen Töpfe in die Oefnungen eines Spaarherdes gesetzt werden, einzusenken, damit derselbe zur Vermeidung eines breznlichen Geschmacks, und um die Reste der zerfallenen Knochen gänzlich wegzuschaffen, jedesmal herausgehoben und frisch gereinigt werden könnte.

Es sey mir erlaubt, noch meine Erfahrungen über die Bereitung der Knochengallerte zur beliebigen Benutzung hinzuzufügen. Bei den anfangs oft wiederholten Versuchen habe ich bald mehr bald weniger Zeit, und verschiedene Grade der Hitze angewandt, um die Knochen, hauptsächlich die härtesten Beinknochen der Ochsen zu zerlegen. Dabei habe ich gefun-

den, daß zu hohe Temperaturen, eben wie zu anhaltendes Kochen das erzeugte Product verdorbt, indem im ersteren Falle der Geschmack brenzlich, im letzteren griesig oder erdig, wahrscheinlich von etwas untermengtem phosphorsauren Kalke, zu werden pflegt. Wie leicht aber eine kleine Modifikation bei der Behandlung und Bereitung der Speisen eine merkliche Veränderung derselben hervorbringt, zeigt sich genugsam durch den auffallend seifenartigen Geschmack der Bouillon und vornehmlich des Fettes, welche aus zerstampften Knochen nach der Vorschrift des *Cadet de Vaux* extrahirt sind. Nach mehreren früheren Versuchen habe ich zuletzt beständig ein Verfahren angewandt, welches mir durch seine Leichtigkeit und die Sicherheit des Erfolgs bei weitem das vorzüglichste zu seyn scheint. Ich lege die gewaschenen Rindsknochen ohne irgend einen Antheil Fleisch, in sehr grobe Stücke etwas zerschlagen, mit hinlänglichem Wasser in den Topf (der Reinheit des Versuches wegen ganz ohne alles Salz, obwohl es zum praktischen Gebrauche rathsam ist, gleich anfangs etwas Salz hinzuzuthun), setze diesen auf gewöhnliches Feuer von der Stärke, als wenn man Wasser in einem Kessel kochen will, und lasse dieses so lange einwirken, bis ein nasgemachter Finger oder ein Tropfen Wasser auf der Oberfläche des Deckels das bekannte zischende Geräusch hervorbringt; worauf im Mittel eine Viertelstunde zu vergehen pflegt. Dann nehme ich alles Holz unter dem Topfe weg, und lasse blos einige Kohlen, deren Gesammtmasse nicht mehr als ein bis zwei par. Kubikzoll beträgt, unter dem Topfe liegen, welches völlig hinreicht, denselben bei seiner Temperatur zu erhalten. Es scheint mir hieraus gleichfalls hervorzu-

gehen; was ich in meiner Abhandlung über das Schießpulver zuerst geschlossen, durch directe Versuche nachher erwiesen habe (*Gilb. Ann.* XXVII. 211), daß eine große Menge der durch die Verbrennung der Combustibilien erzeugten Hitze nicht bloß zur Bildung der Dämpfe verwandt, sondern auch durch dieselben zum Theil fortgeleitet wird. In dieser Lage bleibt der Topf ganz frei stehend (wer weiß, ob dieses nicht nach den Gesetzen der Wärmeleitung am rathsamsten ist?) eine halbe bis allenfalls drei Viertelstunden, so daß der ganze Prozeß nicht länger als höchstens eine Stunde dauert. Ist dann der abgehobene Topf in etwa zehn Minuten gehörig abgekühlt: so wird er geöffnet, und die Bouillon herausgegossen, welche ich ohne allen Zusatz von Kräutern und Gewürz, bloß gesalzen, jederzeit meinen Zuhörern in den Vorlesungen über Physik zum Kosten gegeben habe, und nach einstimmigem Urtheile ist sie von gewöhnlicher Fleischbrühe nicht merklich verschieden gefunden, zuweilen sogar von solchen, denen die Bereitungsart unbekannt war, für solche genossen worden.

Auch die Quantität der erhaltenen Producte glaube ich näher bezeichnen zu müssen. Um diese zu bestimmen, habe ich die Knochen zuweilen gewogen, und erhielt dann im Mittel von 12 bis 13 Lt. Rindsknochen, welche so weit extrahirt wurden, daß die Ränder und dünnen Stellen der Knochen weiß aussahen, und mit den Fingern leicht abgebrochen werden konnten, zwei sogenannte Suppenteller voll Brühe, welche beim Erkalten meistens zu gestehen pflegte *).

*) Ich halte es nicht für überflüssig zu bemerken, daß Knochen von jüngeren Rindern, und solche, die mit Knorpel

sind mit einer Lage sehr reinlichen und wohlschmeckenden Fettes von einer Linie dick bedeckt war. Um das Quantitative durch Vergleichung noch genauer zu bestimmen, liefs ich 16 Lt. in grobe Stücke zerhackene Knochen in einem gemeinen, bedeckten, irdenen Topfe $3\frac{1}{2}$ Stunde anhaltend stark kochen, nahm sie dann heraus, kochte sie $\frac{3}{4}$ Stunde auf die beschriebene Art im Papin'schen Digestor, und verglich die durch beide Methoden erzeugten Producte mit einander. Hierbei fand ich die zuletzt erhaltenen den zuerst gewonnenen ohngefähr gleich, jedoch so, daß die Quantität des Fettes merklich grösser, die Bouillon aber der Quantität und Qualität nach ohngefähr gleich war. Diesem oft wiederholten und sehr entscheidenden Versuche nach zu urtheilen, schlage ich den Gewinn, welchen der Digestor gewährt, auf das Doppelte; die Ersparnis an Brennmaterial auf das Zehnfache an. Endlich will ich noch hinzusetzen, daß mir der Versuch, die Gelatina nebst dem Fette der Knochen durch Salzsäure rein zu erhalten, bei einigen wenigen Versuchen nicht hat gelingen wollen, indem die Knochen sich allezeit in einzelne Blätter auflösten, und endlich zu einer gelben, schmierigen, zur Consumption völlig untauglichen Masse zerfielen.

Billig sollte ich in einem wissenschaftlichen Journale dem Gesagten kein Wort mehr hinzufügen, um

und Sehnen vermengt sind, eine minder kräftig schmeckende, aber leichter gestehende Bouillon geben.

eine Sache zu empfehlen, die sich ihrer Natur nach von selbst als gut und vortheilhaft ankündigt. Ohnehin hat H. Prof. *Hausmann* in Göttingen durch seine bekannte Schrift diese Angelegenheit genugsam in Anregung und zur allgemeinen Kenntniß gebracht, allein so viel ich weiß, ganz ohne allen Erfolg. Freilich ist bei dem von ihm vorgeschlagenen Verfahren der große Aufwand von Brennmaterial sehr zu berücksichtigen, und ich glaube, daß wir auf dem Continente bei allen technischen und ökonomischen Anlagen diesen wichtigen Gegenstand nie aus den Augen verlieren dürfen; denn Großbritanniens unerschöpfliche Steinkohlenminen lassen sich hier nicht erwarten, und wir werden es doch unmöglich darauf anlegen wollen, dereinst einmal eine Million Einwohner zu vertreiben, um den Boden, welcher sie nährt, mit dem für die übrigen unentbehrlichen Holze zu bepflanzen *). Um so mehr, sollte man glauben, müßte der Digestor die Aufmerksamkeit aller Armen-Versorgungs-Anstalten erregen. Allein auch hieran zweifle ich sehr, so fern es auf eine wirkliche Anwendung abgesehen ist. Fragt man nach der Ursache, so hiesse sich anführen;

*) Die Aeußerung scheint etwas hart; allein die Klagen der Forstdirectoren über stets wachsenden Holzmangel berechtigen dazu. Ansaerdem ist die Sache an sich klar, denn sobald ein Acker mit Waldung bepflanzt eben so einträglich ist, als wenn er mit Korn besät ist, wird man das Erstere eben so gern, als das Letztere wählen, und die Grundstücke werden, sobald sie mit Holz bepflanzt sind, keine Nahrung für die stets wachsende Volksmenge hervorbringen können.

dafs die hierzu erforderlichen Kenntnisse der Physik, Chemie und Technologis noch immer bei den jetzt angestellten Behörden leider nicht zu finden sind, weil diese Studien erst seit den neuesten Zeiten etwas ernster betrieben werden. Wollte man einer noch schlimmeren Beschuldigung Raum geben: so könnte man sagen, es sey viel leichter der Armuth durch einige Sammler milder Gaben aufzuhelfen, um im Allgemeinen die Faulen auf Unkosten der Fleissigen zu ernähren, als eine Zeit und Aufmerksamkeit erfordernde Versorgungsanstalt einzurichten und zu erhalten. Allein ich bin überzeugt, dafs im Ganzen weder der eine noch der andere Grund der wahre ist, sondern dieser liegt hauptsächlich darin, dafs gerade in den letzteren Zeiten oft Erfindungen und Methoden angegriffen wurden, welche sich im Erfolge nicht bewährten, wohl aber dazu dienten, die gewissenhaften Vorsteher wohlthätiger Anstalten von solchen kostspieligen und dennoch nutzlosen Unternehmungen abzuschrecken. Dagegen aber ist die Theorie des Digestors so einfach, seine Behandlung so kunstlos, und der Nutzen seines Gebrauchs selbst nach den Resultaten der Münchener Versuche im Grossen so entschieden, dafs es unverzeihlich wäre, wenn die Sache keine Nachahmung fände. Nach meiner Ansicht müfste in jeder Stadt, so gut als man Leuchtenwärter u. s. w. hat, auch eine unter Aufsicht stehende Anstalt für Rumfordsche Suppen eingerichtet werden, woraus die ganz Armen umsonst, die minder Armen gegen eine geringe Vergütung versorgt würden. Befände sich in derselben nur ein Kessel (und man könnte nach Befinden der Umstände deren mehrere in einem Sparherde vereinigen) nach der vorgeschlagenen Com-

struction verfertigt, von etwa zwei Fuß Tiefe und anderthalb Fuß Durchmesser: so könnte in demselben täglich 6mal gekocht werden, wenn ich für jedes einzelemal zwei Stunden Aufwand rechne, welches sicherlich mehr als hinreichend ist. Die Fleischer müßten einen Theil der Knochen entweder umsonst oder gegen eine geringe Vergütung liefern, da diese ohnehin den Kunden meistens mit großen Debatten aufgedrungen werden; einen andern lieferten die größeren Haushaltungen unentgeltlich sowohl von gebratenem als auch von gekochtem Fleische, denn auch diese enthalten noch eine Menge Nahrungsstoff. Unerwährt lasse ich hierbei die so leicht sich ergebenden Bedingungen der größten Reinlichkeit und gehörigen Auswahl; wohl aber will ich noch darauf aufmerksam machen, wie leicht das angegebene Ventil (welches übrigens seiner Einrichtung nach gar keiner Reinigung bedarf und auch keiner Verletzung ausgesetzt ist) so eingerichtet werden könnte, daß der Arbeiter dasselbe zu stellen, und dadurch irgend eine Gefahr herbeizuführen gar nicht im Stande wäre. Die Wohlthätigkeit einer solchen Anstalt übersteigt übrigens alle Beschreibung. Nicht nur die vorhandenen Armen würden dadurch leichter versorgt, sondern auch das Verarmen selbst verhütet und die Menge der durch menschliche Kräfte zu erzielenden Production ausnehmend vermehrt werden können. Viele Familien der geringeren Volksklasse namentlich verlassen ihr Haus den ganzen Tag, um im Tagelohn zu arbeiten, und sind dann leicht auf bloßes Brod beschränkt, wenn sie nicht hinlängliche Zeit auf die Bereitung der Speisen verwenden wollen. Diese könnten aus einer solchen Anstalt für einige Kreuzer eine gesunde und nahrhafte

Portion Essen erhalten, und alle ihre Kräfte ungestört dem begonnenen Geschäfte und der erforderlichen Ruhe widmen. — Die Zeit muß lehren, in wie fern wohlthätige Vorschläge Eingang finden.

Nichts ist in der Welt gemeiner, als das Streben nach Gewinn, und ich bin daher überzeugt, daß beim Lesen dieser Zeilen viele die Frage aufwerfen werden, ob der Papinische Topf nicht mit Nutzen in gewöhnlichen Oeconomien zu gebrauchen sey? Ich antworte: Nein; es sey denn, daß die Oekonomieen, wie auf den großen Gütern, namentlich im nördlichen Teutschlande, sehr ausgedehnt sind. Die Ursache dieser meiner individuellen Ansicht liegt in der Ueberzeugung von der Kostbarkeit und der erforderlichen genauen Wartung desselben, indem man vorzüglich die letztere den oft wechselnden gewöhnlichen Dienstboten nicht anvertrauen darf. Kann man sich aber auf diese verlassen, und scheuet die beträchtliche Auslage nicht, welche übrigens keineswegs ganz verloren ist; im Gegentheil sich sehr reichlich verzinsset: so ist es, um nur eins zu nennen, allerdings ein großer Gewinn an Zeit und Brennmaterial, wenn man in $3/4$ Stunden aus gewöhnlichem Fleische — selbst dem sehr frischen und beim gewöhnlichen Kochen zähe bleibenden — Bouillon kochen kann, deren Menge, wegen der besseren Benutzung der Knochen, auf allen Fall reichlicher ist, als sie sonst zu seyn pflegt. Mit großer Sicherheit und nicht ohne bedeutenden Nutzen lassen sich aber für diesen und mehrere andere Zwecke die in England zum Theil gebräuchlichen eisernen Töpfe empfehlen,

218 M u n c k e über Papin's Digestor.

deren eingeschliffener Deckel an zwei Seiten unter Klammern festgedrückt wird, und unter der Handhabe, womit man ihn abzunehmen pflegt, ein eingeschliffenes Kegelventil hat, welches zwar gehoben werden; aber nicht herausfallen kann. Der einfache Mechanismus bedarf keiner weiteren Erklärung.

N a c h t r a g
 zu den
 vermischten chemischen
 B e m e r k u n g e n
 (B. XXIII. H. 1. S. 66.)
 v o m
 Bergath Döbereiner.

Das Newmannische Knallluftgebläs ist (vor einem Jahre) von unserem Hofmechanicus Körner meisterhaft ausgeführt worden. Ich kann mich aber mit diesem Apparate nicht recht befreunden; er kommt mir vor, wie eine chemische Höllenmaschine, und ich experimentire mit ihm nur selten und, ich muß gestehen, nie ohne einige Furcht. Hat man einmal so zerstörende Verpuffungen erlebt, wie ich bei mehreren neuen Versuchen, so wird man bei Unternehmungen solcher Prozesse, wo sogar die Möglichkeit einer tödtenden Detonation vorausgesehen werden kann, etwas furchtsam. Um den Erfolg der Verbrennung eines Gemisches von 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zu zeigen, lasse ich dasselbe in einem höchst einfachen Apparat, wie solches auf der Kupfertafel abgezeichnet ist, mittelst des Druckes einer

4 bis 6 Fufs hohen Wassersäule durch ein Haarröhrchen von 12 — 15 Zoll Länge pressen, und am Ausflusse entzünden, wenn ich mich durch eine Thüre, welche durch die Linie DD vorgestellt ist, vom Apparate isolirt habe. Die ganze Vorrichtung besteht 1) aus einem 12 — 15 Zoll hohen und 5 — 6 Zoll weiten Cylinder von lackirtem verzinnem Eisenblech A, welcher am Boden mit einer Büchse a zum Einfüllen des Gases und diese selbst zur luftdichten Verschliefung, oder zum Anschrauben eines Kөлbchens c, mit einem Hahn bb versehen ist. Durch den obern Deckel des Cylinders geht bis auf den Boden desselben 2) eine senkrecht stehende Röhre B zur Bildung der drückenden Wassersäule und gleichzeitig 3) ein knieförmig gebogenes Rohr C, welches mit einem Hahn d und dem Haarröhrchen ee versehen ist, und das gedrückte Gasgemisch durchströmen läfst, wenn der Hahn d geöffnet wird. Wollte man auch in diesem Apparate die Knallluft stark zusammenpressen, so dürfte man den Cylinder nur mit Oxygengas ganz anfüllen, und hierauf in dem Kөлbchen c durch Zink und Salzsäure so viel Wasserstoffgas sich entwickeln lassen, daß die Menge desselben das Doppelte von der des Sauerstoffgases beträgt. Da 51 Gran Zink bei der Auflösung in Salzsäure genau 40 Kubikz. Wasserstoffgas ausgeben, so läfst sich, wenn man die Volummenge des Sauerstoffgases kennt, die zur Bildung einer doppelt so großen Volummenge Wasserstoffgas erforderliche Quantität Zinks leicht durch Berechnung finden. Die Röhre f dient statt der Röhre ee, wenn man die *Wasserbildung* mit diesem Apparate zeigen will. In diesem Falle muß man aber den Apparat vollends in einen Gasometer umwandeln, dadurch daß man den Cylim-

der A mit einer Glasröhre gg verbindet, um hierin bei Füllung desselben mit den einzelnen Gasen den Stand des Wassers und hiermit die Menge der letzteren mittels einer Scale genau wahrnehmen zu können. Die anderweite Benutzung dieses Apparats bietet sich jedem von selbst dar.

Auch mir ist es nicht gelungen, Erde durch die Hitze des brennenden Knallgases zu metallisiren, selbst dann nicht, wenn ich im Gasgemische das Wasserstoffgas etwas vorwalten ließ, um dadurch eine Desoxydation zu bewirken. Palladium und Platin in der Form eines dünnen Bleches schmolzen aber augenblicklich, und Kalk phosphorescirte im Brennpuncte der Gasflamme so gewaltig, daß ich beim ersten Versuche, wo ich ohne getrühte Augengläser arbeitete, durch den unbeschreiblichen Lichtglanz fast erblindete.

Da die Elemente des Wassers im gasförmigen Zustand sich auch durch mechanische Compression verbinden lassen, so sieht man, daß die differente Materie derselben sich wechselseitig stärker anziehet, als jede von der aetherischen Substanz, mit welcher sie verbunden ist, angezogen wird. Sollte es nicht möglich seyn, beide Elemente auch in ihrem mit einer dritten Materie verbundenen Zustande durch bloßen Druck von Wasser zu vereinigen, und so z. B. Holz zu verkohlen? Sollten nicht auf diese Art die Steinkohlen aus Pflanzenkörpern entstanden seyn? Wenn Vitriolöl Holz oder andere vegetabilische Substanzen in Kohle und Wasser verwandelt, so geschieht dieses durch chemische Thätigkeit.

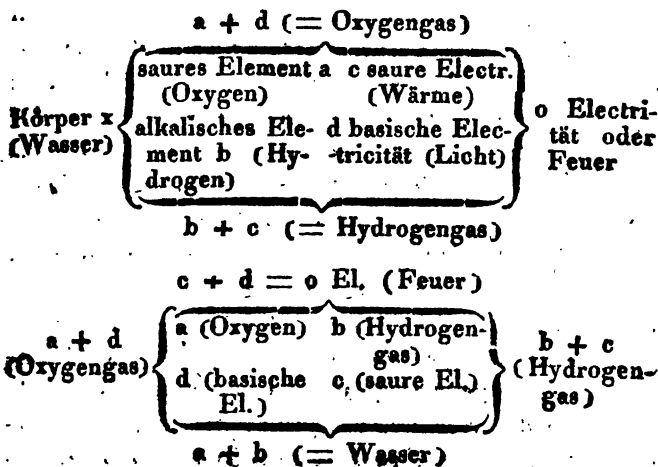
Wenn ein Gemisch von 1 Volumen ölerzeugenden Gas mit 3 Volumen Oxygengas durch Compression zur Entzündung gebracht werden kann, so muß dadurch

eine Explosion veranlaßt werden, welche sicher den stärksten Apparat zerschmettert; nicht nur weil neben Wasserdunst eine große Menge Kohlensäuregas gebildet, sondern zugleich eine solche Summe von Wärme erregt wird, daß beide materielle Produkte in den höchsten Grad des Glühens versetzt werden, und so zu einer Elasticität gelangen müssen, welche bei weitem größer ist, als die der beim Entzünden des Schießpulvers freiwerdenden elastischen Flüssigkeit. Ich schliesse dieses alles aus dem Erfolge eines Versuches, der für mich und viele meiner Zuhörer höchst unglücklich hätte werden können. Um nämlich die Natur oder vielmehr das Verhältniß der Elemente des überzeugenden Gases darzulegen, wurde 0,1 Kubikz. desselben mit 0,3 Kubikz. Oxygengas in einer Verpuffungsröhre vom starken Glase, deren Durchmesser 4 Linien betrug, gemischt, und in das Gemisch ein starker electricischer Funken geleitet; es erfolgte aber keine Entzündung, weil, wie ich nachher bemerkte, die beiden leitenden Dräthe im Innern durch einen Tropfen Wasser mit einander verbunden waren. Nach der Stunde wollte mein Gehülfe, Hr. *Luttmer* aus Celle, den Versuch noch zu seiner Belehrung ausführen, und ließ daher einen zweiten Funken einschlagen. Dieser zündete und veranlaßte eine so heftige Verpuffung, daß die Röhre, welche nicht verschlossen, sondern nur bis auf $\frac{3}{4}$ ihrer Länge nach mit Wasser gefüllt und mit Wasser gesperrt war, mit heftigem Schlag zerschmettert, und *Luttmer* an beiden Händen sehr, ich aber am Kopfe leicht verwundet wurde. Die meisten und stärksten Glastrümmer wurden gegen die Bänke des Auditoriums geschleudert, und mehrere meiner Zuhörer würden dadurch vielleicht

höchst gefährlich verwundet worden seyn, hätte der erste Funken gezündet. Ein Tröpfchen Wasser mußte aber demselben seine Zündkraft rauben, und so vor Unglück schützen. Nachher zerlegte ich das Sauerzeugende Gas statt durch Oxygen, durch Schwefel, und das Resultat war für viele belehrender als die Umwandlung desselben in 2 unsichtbare Substanzen, nämlich in Kohlensäure und Wasser.

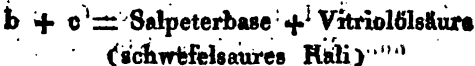
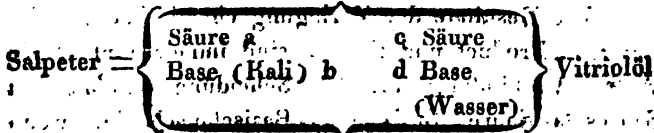
Hydrogen und Carbon müssen sich sehr schwach anziehen, nicht allein weil erhitzter Schwefel die Verbindung leicht aufhebt, und die Stelle des Carbons einnimmt, sondern weil sogar der electriche Funken allein ein vollständiges Zerfallen derselben in ihre Elemente bewirkt. Wenn man diese und ähnliche durch Electricität veranlasste Erscheinungen und die Bedingungen, unter welchen die von uns sogenannte einfachste Form irgend eines chemischen Elements hervorgeht, mit Aufmerksamkeit studiert, wie man bei Vorlesungen über Chemie allein Gelegenheit hat, wenn man nämlich nach und nach alle bis jetzt bekannten materiellen Kräfte einzeln hervorgehen, und sie vor den Augen des Lernenden zur chemischen Thätigkeit kommen, wechselseitig in-, auf- und gegeneinander wirken läßt: so gelangt man gar bald zu der Ueberzeugung, daß die beiden Electricitäten, so wie Licht und Wärme, eine rein materielle Rolle spielen. Daß sie sich verbinden mit den ponderablen Substanzen, und in diesen ihren Verbindungen die Function eines chemisch materiellen Gegensatzes übernehmen, so daß also, wenn z. B. Wasser durch Electricität in Hydrogen und Oxygen zerlegt wird, letztere nicht als reine Elemente des Wassers, sondern als Verbindungen derselben mit den beiden Electricitäten, und zwar das

Hydrogengas als eine Verbindung von Hydrogen mit saurer (säurender) Electricität und das Oxygengas als eine Verbindung von Oxygen mit alkalischer (basirender) Electricität angesehen werden müssen. Da in chemischer Wirkung die Wärme der sauern Electricität, das Licht aber der alkalischen Electricität entspricht; weil beide in vielen Fällen ganz dieselben Erscheinungen, wie die Blitzmaterie, veranlassen, so müssen sie, wenn sie mit einander in gewissen Verhältnissen auftreten oder auf eine Verbindung differenten Stoffe einwirken; entweder selbst zu Electricität werden, oder, wenn diese in einer Verbindung z. B. Quecksilberoxyd o ist letztes in $-E$ und $+E$ zu scheiden vermögend seyn. Bei dieser Ansicht muß also sowohl das Auseinandergehen 2 differenten Materialien einer Verbindung, als auch die Vereinigung, das Ineinandergehen derselben, als das Resultat einer doppelten Wahlverwandschaft angesehen, und durch folgendes Schema dargestellt werden:



Mag man diese Ansicht immer noch oder atomistisch nennen; ich werde sie nicht aufgeben, weil sie den Gesetzen der chemischen Analysis entspricht, ein Gesetz, welches ich auf folgende Art ausdrücke:

Soll eine chemische Verbindung von a + b aufgehoben werden, so muß der Erfahrung nach beiden, dem a sowohl als dem b etwas gereicht werden, wodurch ein jedes von ihnen für die Abtretung des andern, a für b und b für a Ersatz erhält und es müssen daher der Verbindung 2 Dinge c und d (vereinigt oder getrennt) geboten werden, welche chemisch eben so different sind, wie a und b, und vermöge dieser Differenz die Eigenschaft haben, dem a sein b und dem b sein a zu ersetzen, dadurch daß sich a mit dem Dinge d, welches den chemischen Werth und die so beschaffene Natur von b hat, und b mit dem c, welches hierin dem a entspricht, verbindet. Man nennt diese Ersatzdinge Scheidungsmitel. Läßt man nur eines derselben zu a + b kommen, so erfolgt entweder keine Trennung zwischen a und b, oder es geht, wenn diese durch besondere Umstände erzwungen wird, ein Glied der Verbindung ganz zu Grunde, wie für alle Fälle folgende Beispiele lehren:



$$b + c = \text{Kali} + \text{Wasser}$$

Schwefel-
saurer
Kali

Säure a c Säure (Wasser)
Base b d Base (Baria)

Barytwas-
ser.

$$a + d = \text{Schwefelsäure} + \text{Baria} \\ (\text{Schwerspath})$$

$$a = \text{Oxygengas und Azotgas (keine Säure mehr)}$$

Salpeter

Säure a
Base (Kali) b c wasserfreie Schwefelsäure

$$b + c = \text{schwefelsaurer Kali}$$

$$o = \text{kein b}$$

Schwefel-
Kali

Säure a
Base b c reine Baria.

$$o + o = \text{kein a} + b$$

$$37,5 a + c = \text{Oxygengas} + 13,5 a + c + d = \text{Azotgas} \\ \text{oder auch } 36 a + c = \text{salpetrige Säure} + 15 a + c = \\ \text{Oxygengas}$$

Salpeter

Säure a c Licht (basische El.)
Base b o Wärme (saure El.)

Feuer
(oder
Electri-
cität)

$$b + d = \text{feuersaure Base}$$

Die Resultate der Zerlegung chemischer Verbindungen, Product und Educt, sind immer ähnlich der ersten Verbindung und den Scheidungsmitteln, weil Saures das Saure, Basische das Basische scheidet, wenn ein Jeder den geforderten chemischen Gegensatz mitbringt. Da nun die Electricität, Säure und Base voneinander trennt, so muß die eine Art derselben sauer,

die andere aber basisch seyn, und die erste muß sich mit der Base, die letzte mit der Säure verbinden. Und so wäre denn das, was man eine Säure nennt, eine Verbindung einer materiellen sauern Substanz mit electrischer Base und umgekehrt eine Base die Verbindung einer materiellen basischen Substanz mit electrischer Säure. So mag wohl nicht allein alle chemische Differenz, sondern auch die Verschiedenheit der Form d. h. der elastischflüssige und feste Zustand der Materie (die tropfbarflüssige Form der Materie ist nur das Resultat des gleichzeitigen Seyns dieser beiden Zustände in ihr) und das entgegengesetzte Lichtverhältniß derselben, der helle ode. durchsichtige, und der dunkle oder undurchsichtige Zustand, ursprünglich durch die physische Verschiedenheit der 2 Arten Electricität oder der Elemente des Feuers, und secundär durch die Elemente des Wassers u. s. w. bedingt seyn. Doch wollen wir diese Vermuthung vor der Hand als eine Hypothese ansehen, und sie als solche nur für secundäre Materie gelten lassen. Die primitive Materie, worunter ich die des Lichtes und der Wärme begreife, scheint nach den bis jetzt vorhandenen Erfahrungen über ihr Verhalten, die (entgegengesetzten) Zustände ihres Seyns, in welchen wir sie wahrnehmen, durch sich selbst zu behaupten. Die Wärmematerie kennen wir schon aus ihrer Bewegung als eine an sich expandible Flüssigkeit. Da sie feste und undurchsichtige Materie in den elastisch flüssigen und durchsichtigen Zustand überführt, so muß sie als die primitive Materie von heller und elastischer Beschaffenheit betrachtet werden. Von der reinen *Lichtmaterie* wissen wir wenig oder nichts. Wenn wir uns aber erinnern wollen, daß das, was wir *Licht* nennen, aus der *obere*

Schicht der Atmosphäre eines dunkeln Himmelskörpers der Sonne, ausströmt; daß jeder feste und dunkle Körper unseres Planeten ebenfalls leuchtend wird d. h. Licht aussendet, & wenn wir ihn mit einer Atmosphäre von Wärmematerie umgeben; daß organische Körper durch Einwirkung des Lichtes dunkler und dichter d. h. fester werden; daß mehrere aufgelöste und dadurch durchsichtig gemachte Metalle wieder fest und undurchsichtig werden, wenn man sie dem Sonnenlichte aussetzt, und endlich daß das Licht bei seinem Durchgang durch ein gläsernes Prisma eine Reihe erleuchteter Dunkelheiten (Farben) hervorbringt, an welchen Wärme- und Lichtthätigkeiten zugleich aber in höchst verschiedenen Graden sich äussern, daß nämlich an Grün, Blau und Violett also an den dunkelsten Farben, und besonders an letzter und selbst noch über sie hinaus nur allein Lichtthätigkeit, an Gelb, Orange und Roth aber, also an den hellsten Farben nur Wärmethätigkeit sich äussert: so können wir nicht umhin, die Ursache des Lichtes d. h. die Lichtmaterie in ihrem ganzen Wesen als entgegengesetzt der Wärmematerie d. h. als primitive Materie von dunkler und fester (freilich nicht wägbarer) Beschaffenheit zu betrachten. — als Materie, die erst dann als Licht sich äussert, wenn sie mit Wärmematerie in Wechselwirkung tritt, und von dieser entzündet und aufgelöst wird, und so werden wir beim unbefangenen Weiterforschen bestimmt, den Sonnenkörper als Lichtmaterie, mit einer ungeheuern Atmosphäre von Wärmematerie umgeben, anzusehen und die Farben des Prisma als Erscheinungen zu betrachten, welche hervorgehen, wenn die Verhältnisse der innern Thätigkeiten des Lichtes (Licht- und Wärmematerie) gelöst

oder abgeändert und bestimmt werden, andere Verhältnisse ihrer Größen einzugehen. Wollen wir das Verhältniß der Thätigkeiten im Lichte numerisch ausdrücken, und so unsere rein chemische Ansicht von Licht und Farben zu einer mathematischen Prüfung vorbereiten, so müssen wir die Größe desselben, die sich nicht unmittelbar bestimmen läßt, 1) aus den Raumgrößenverhältnissen, (in welchen differente secundäre Materien, die in Hinsicht ihrer Natur der Licht- und Wärmematerie am nächsten stehen, sich verbinden, und dann 2) aus den Flächengrößen Verhältnisse der Farben des ganzen Farbenbildes abzuleiten, und zu erforschen versuchen. Unter den secundären Materien bieten sich als materielle Repräsentanten für die Wärmematerie, das Oxygen, und für die Lichtmaterie der Kohlenstoff dar. Die Raumgrößen, in welchen beide sich mit einander zu einer neutralen Substanz verbinden, verhalten sich wie 1 : 2, d. h. 1 Volum Oxygen sättigt 2 Volum Kohlenstoffgas, und in diesem Verhältnisse verbindet sich das Oxygen auch mit Hydrogen zu Wasser, mit Nitrogen zu Azot, mit Azot zu oxydirtem Stickgas, mit oxydirtem Stickgas zu Salpetergas, mit Salpetergas zu salpetriger Säure, mit salpetrigsaurem Gas zu salpetrigsaurer Salpetersäure, mit dieser zu Salpetersäure und so endlich in diesen bis zu 7 fortschreitenden Verhältnissen auch mit dem Chlorin. Wir können daher annehmen, daß ein solches Raum- oder Größenverhältniß auch zwischen Wärme- und Lichtmaterie im Lichte Statt finden werde. Wollen wir aber die Zahlen 1 und 2 für dasselbe zum Ausdruck für die Verhältnisse der einzelnen Thätigkeiten oder Glieder des Lichtes, in den verschiedenen Farben des prismatischen Farbenbildes gebrau-

ehen, so müssen wir eine jede derselben mit 120 (= 2 \times 60) multipliciren, und so die Zahl 1 für Wärmematerie zur Zahl 120 und die Zahl 2 für Lichtmaterie zur Zahl 240 erheben. Dadurch erhalten wir eine Summe von Gröſsen, welche genau die Gröſſe des ganzen Farbenbildes ausdrückt, wenn man nämlich dieses in 360 Theile theilt, und die Flächengröſſe des Rothens durch 45, die des Orangen durch 27, des Gelben durch 48, des Grünen durch 60, des Blauen durch 60, des Indigo durch 40 und des Violetten durch 80 darstellt. Die Zahlen der ersten 3 Lichtfarben machen zusammen die für die Wärmematerie gesetzte Zahl 120 (denn $45 + 27 + 48 = 120$) und die der 4 folgenden die für Lichtmaterie gesetzte Zahl, nämlich $60 + 60 + 40 + 80 = 240$ aus. Da nun in den ersten 3 Lichtfarben die Wärmematerie und in den folgenden die Lichtmaterie vorwiegend ist, alle zusammen aber Verbindungen beider Materien sind, so muß nach den Gesetzen von den bestimmten Mischungsverhältnissen, die auch hier als herrschend angenommen werden müssen, die erste ganze Farbenreihe (bis in die Mitte des Grüns) das Resultat der Verbindung von 90 Wärmematerie und 60 Lichtmaterie, die andere Farbenreihe aber (von der andern Hälfte des Grüns an) das Resultat der Verbindung von ($240 - 60 =$) 180 Lichtmaterie und ($120 - 90 = 30$) Wärmematerie seyn, aber $90 + 60 = 150$ und $180 + 30 = 210$: es ergiebt sich also für die ersten 3 Farben ein Plus von $150 - 120 = 30$ und für die 3 letzten ein Minus von $240 - 210 = 30$; doch dieses ist nur scheinbar, denn das Plus der ersten und das Minus der zweiten Zahl ist in der in der Mitte liegenden neutralen Farbe, nämlich in den 60 Grün, welche aus

60 Gelb und 30 Blau zusammengesetzt sind, enthalten. Die 27 Orange und die 40 Indigo sind ebenfalls zusammengesetzt, und zwar erste aus 15 Roth und 12 Gelb und letzte aus 30 Blau und 10 Violett, und es sind daher in dem ganzen Farbenbilde nur 4 Hauptfarben, nämlich 60 (= 45 + 15) Roth, 90 (= 48 + 12 + 30) Gelb, 120 (= 60 + 30 + 30) Blau und 90 (= 60 + 10) Violett enthalten.

Das Roth wird zusammengesetzt seyn aus:

	40	Wärme-	und	20	Lichtmaterie
— Gelb	50	—	—	40	—
— Blau	20	—	—	100	—
— Violett	10	—	—	80	—
	120			240	

Ist diese Darstellung des Wesens der Farben und des Zahlwerthes derselben richtig, so müssen sie in dem angegebenen Größenverhältniß auf einer Drehscheibe neben einander gestellt und durch Drehen dieser gemischt erlöschen, und zu Weiß und Schwarz = Grau (der Ausdruck erloschener Thätigkeit) sich ausgleichen.

Die farbigen Erscheinungen, welche durch die verschiedenen Oxydationsstufen der Metalle hervorgehen, lassen sich, wenn man das Oxygen die Rolle der Wärmematerie und das Metall die Rolle der Lichtmaterie spielen läßt, nach dieser Ansicht zum Theil sehr genügend erklären. Doch will ich über diesen Gegenstand nicht eher reden, als bis meine Ansicht selbst von einem ernstern, unbefangenen und denkenden Physiker geprüft worden ist, wenn sie anders der Prüfung von einem solchen Manne werth sich zeigt. Sie hat sich mir gleichsam aufgedrungen, als ich vor einiger Zeit die Ursache des elastisch flüssigen, des durchsichtigen, des festen und des undurchsichtigen Zustandes

der verschiedenen Substanzen, mehrerer Blätter von chemischen Standpuncte aus, zu erforschen mich bemühte; und nach meiner Ueberzeugung, gefunden hatte, daß Wärmematerie, Plus- oder saure Electricität und Oxygen, Elasticität und Durchsichtigkeit auf (der dieser, physisch, und chemisch entgegengesetzten Thätigkeiten, Festigkeit und Undurchsichtigkeit herdingen oder herbeiführen. Bei diesen Untersuchungen ist mir noch die Vorstellung geworden, daß das Oxygen eine ursprünglich helle und elastische, das Hydrogen aber eine dunkle und feste Substanz seyn müsse, und zwar aus folgenden Gründen. Das Oxygen macht alle dunkle Substanzen, wenn es sich in gewissen Verhältnissen verbindet, durchsichtig, wenigstens sind dieses diejenigen seiner Verbindungen dann, wenn sie ein absolutes Seyn behaupten, d. h. wenn sie nicht mit fremdartigen Substanzen, z. B. Luft u. s. w. gemengt sind; die Kieselerde, und viele andere reine Oxyde, am häufigsten aber die Verbindungen der Oxyde mit Säuren u. s. w. sind in ihrem absoluten Zustande (kristallisirt) durchsichtig, gepulvert aber, d. h. mit Luft vermennt, undurchsichtig-weiß, so auch Wasser oder Eis u. s. w.; und es muß daher selbst hell oder durchsichtig seyn. Ferner nimmt Oxygen, um gasförmig zu erscheinen, nicht Wärmematerie oder + El., sondern wie mir aus den Bedingungen, unter welchen es hervorgeht, und aus der auffallenden Lichtentwicklung, die bei seinem Comprimiren Statt findet, wissen Lichtmaterie oder — El. also gerade den chemischen Gegensatz, oder das contrahirende Princip, auf welches alle Elasticität beschränkt, und aufhebt, und es muß mithin ursprünglich elastisch seyn: ja wir würden es in seinem ausgedehnten Zustande vielleicht gar

nicht wägen können, wenn es nicht durch die Lichtmaterie in einen sehr kleinen Raum zusammengezogen erhalten würde. Dafs das Hydrogen ursprünglich fest und dunkel seyn müsse, geht daraus hervor, 1) dafs es eben so wie viele andere feste Substanzen das Oxygen, wenn es sich mit diesem verbindet, eben so wie letzte zu einer festen Substanz (Eis) verdichtet; 2) dafs es mit Substanzen feste undurchsichtige Verbindungen hildet, wenn diese von der Art sind, dafs sie eine nur geringe Wärmerapacität besitzen; z. B. mit der Grundlage des Azots, mit welcher es als Metall erscheint u. s. w. und 3) dafs es nicht in Lichtprocessen, wie das Oxygen, sondern in Wärmeprocessen als Gas auftritt, mithin Wärmematerie, die primitive elastische Materie, empfangen und aufnehmen mufs, wenn es in dieser Form erscheinen soll. Das im Minimo hydrogenirte Carbon — die Kohle — ist schwarz, undurchsichtig, das im Minimo oxydirte Carbon aber — der Diamant — ist hell und durchsichtig. Die Eigenschaft mehrerer Hyperoxyde, z. B. des Braunsteins u. s. w. farbig und undurchsichtig zu erscheinen, ist durch Lichtmaterie, welche während der Bildung der Hyperoxyde aus dem alten Verhältnisse des Oxygen-gases nicht getrennt sondern mit verkörpert worden, veranlaßt; und darum verhalten sie sich als Glieder electricischer Säulen negativ electricisch und gehen nur mit basischen d. h. unvollkommenen Säuren, welche mit Wärmematerie beladen sind, in Verbindung. In den Hydroiden, welche hell und durchsichtig erscheinen, ist gebundene Wärmematerie die Ursache dieses Zustandes.

V e r s u c h e
ü b e r
die Wirkung der Vegetation
a u f d i e
A t m o s p h ä r e
v o n
J. T a t u m.

Frei übersetzt aus dem Englischen *) mit Anmerkungen vom

Dr. B i s c h o f.

Eine kurze und bündige Zusammenstellung aller Versuche, welche seit *Priestley* angestellt worden sind, um die Wirkung der Pflanzen auf die Atmosphäre kennen zu lernen, gab Hr. Prof. *Munche* **). Dieser Naturforscher stellte auch selbst eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand an, woraus er den Schluß zog, daß die Vegetation das einzige Mittel

*) Philos. Magazine and Journ. etc. Juli 1817. S. 42 — 45.

***) Ueber die Wiedervereinigung des Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft in Gilbert's neuen Annal, B. III, S. 428 — 450.

sey, wodurch die consumirte Quantität Sauerstoffgas in der Atmosphäre wieder ersetzt wird, und daß dieses Mittel eine genügende Quantität zu liefern vermag *) J. Tatum stellte über diesen oft besprochenen Gegenstand folgende Versuche an:

Um die Wirkungen der Vegetation auf die Atmosphäre kennen zu lernen, halte ich es, sagt Tatum, für sehr unzweckmäßig, wenn man die Pflanzen in Brunnen- oder kohlensturehaltigem Wasser, oder in einer kohlen sauren Atmosphäre dem Versuche unterwirft; denn dies ist ganz und gar nicht der natürliche Zustand der Pflanzen oder irgend eines organischen Körpers. Es ist ungereimt zu erwarten, daß organische Körper ihre natürlichen Functionen in unnatürlichen Situationen verrichten werden. Um dieses zu vermeiden und die wahren Wirkungen der Vegetation und der Pflanzen auf die Atmosphäre kennen zu lernen, stellte ich mehrere Versuche an, in denen die Pflanzen in einer ihrem natürlichen Zustand so viel wie möglich angemessenen Lage sich befanden.

Da das Keimen der erste Vegetationsproceß ist, so werde ich zuerst die Wirkungen desselben auf die atmosphärische Luft beschreiben.

Versuch I. Zu diesem Endzweck brachte ich Erbsen-, Gerstenkörner etc. in einem mit einer bestimmten Quantität atmosph. Luft gefüllten Recipienten zum Keimen (die Mündung desselben war mit Quecksilber gesperrt, das sich in einer Rinne befand, welche in einem Stück Büchenholz ausgedreht war). Bei dieser Einrichtung hatte ich die Absicht, die Wir-

*) a. a. O. B. IV. S. 536.

lung des Wassers auf die Luft des Recipienten zu vermeiden, so wie auch zu verhüten, daß eine große Quecksilberfläche derselben ausgesetzt werde. Der obere Theil des Recipienten war mit einem Hahn versehen, an welchen ich eine Saugröhre bringen, und etwas Luft zur Untersuchung herausziehen konnte, ohne den Apparat weiter zu beunruhigen; an denselben wurde auch gelegentlich ein Trichter angebracht, um die Pflanzen mit Wasser versorgen zu können, so oft es nöthig war.

Nach kurzer Zeit fand ich das Keimen gehemmt; aber so wie man den Recipienten in die Höhe hob, etwas Luft entweichen und frische eintreten ließ, fing es wieder an. Diese habe ich zu verschiedenen Malen mit ähnlichem Erfolge wiederholt. Da das Keimen aufhörte, wenn die Saamenkörner auf diese Art eingeschlossen waren: so zweifelte ich nicht, daß die Luft, in der sie sich befanden, eine Veränderung erlitten haben müsse. Meine nächste Untersuchung war nun, diese Veränderung kennen zu lernen; ich schüttelte deshalb die Luft mit Kalkwasser, wodurch eine beträchtliche Trübung hervorgebracht wurde; $\frac{1}{13}$ Th. wurde absorbirt und $\frac{4}{13}$ Kubikz. davon mit $\frac{2}{13}$ Kubikz. Salpetergas verminderten sich auf $\frac{4}{13}$, während 4 Kubikz. gemeine Luft und $\frac{2}{13}$ Kubikz. Salpetergas nur $\frac{5}{13}$ zurückließen. Wir sehen hieraus, daß Sauerstoffgas in dem Recipienten verzehrt und dagegen kohlen-saures Gas erzeugt worden ist; höchst wahrscheinlich hat sich der Sauerstoff der Atmosphäre mit dem Kohlenstoff der Saamenkörner vereinigt und kohlen-saures Gas hervorgebracht *).

*) Berechnet man den Sauerstoffgehalt der Luft, in der die Saamenkörner gekeimt haben, nach dem vom Vf. angegeb-

Versuch II. Ich brachte Gerstenkörner auf ähnliche Weise zum Keimen, und als es aufzuhören schien;

nen Bestimmungen, so findet man, daß 4 Kubikz. 0,533 Sauerstoff enthielten; da nun 12,3 Luft vom Kalkwasser absorbiert worden, so ergibt sich, daß in 100 Maafstheilen enthalten waren

kohlensaures Gas : 7,7 Mth.
Sauerstoffgas : 12,3 —

Da aber bekanntlich im kohlensauren Gas ein gleiches Volumen Sauerstoffgas enthalten ist, so sind jene 7,7 kohlensaures Gas = 7,7 Sauerstoffgas, und 7,7 + 12,3 ist = 20, welches sehr nahe mit dem gewöhnlichen Sauerstoffgehalte der atmosph. Luft übereinstimmt. Hieraus folgt also, daß während dem Keimen Kohlenstoff aus den Saamenkörnern mit dem Sauerstoff der Luft sich verbunden haben müsse. Dies stimmt mit dem überein, was *Hg. Davy* in *s. Elementen der Agrikultur - Chemie* S. 241 der Uebers. von *Wolf*, über das Keimen sagt. Die Stelle, worauf ich mich beziehe, ist nämlich folgende: „Untersucht man ein Saamenkorn, ehe es gekeimt hat, so findet man es mehr oder weniger ohne Geschmack, wenigstens ist der Geschmack desselben nicht süß; nach dem Keimen ist jedoch derselbe stets süß. Der in demselben enthaltene, geronnene Schleim, oder die Stärke, wird während dieses Processes in Zucker verwandelt. Die Erzeugung des kohlensauren Gases (während dem Keimen) macht es sehr wahrscheinlich, daß der hauptsächlichste Unterschied, in chemischer Hinsicht, zwischen Zucker und Schleim, von einem geringen Unterschiede in den Verhältnissen ihres Kohlenstoffs abhängt.“ Diese Vermuthung *Davy's* wird auch durch *Saussure's* Analysen der Stärke und des Stärkezuckers bestätigt (*s. Gilb. u. Ann. XIX. 135 und 136*). Nach denselben besteht nämlich die Stärke aus:

untersuchte ich die Luft. Zu 2 Kubikz. setzte ich 1 K. Z. Salpetergas, welche beide 3 K. Z. einnehmen, so daß also gar keine Verminderung Statt hatte. Es ist demnach alles Sauerstoffgas verschwunden und in irgend eine Verbindung getreten; in derselben Zeit verminderten sich 2 K. Z. atmosph. Luft und 1 K. Z. Salpetergas bis auf 1,8 K. Z.

Versuch III. (10. Aug. 1816.) Zwei kleine Scharlachbohnen (scarlet beans), welche in einem Topf, dem Sonnenschein ausgesetzt wuchsen, wurden unter einen mit Quecksilber gesperrten Recipienten gebogen. Nach Verlauf von sieben Tagen gaben 2 K. Z. von der Luft und 1 K. Z. Salpetergas einen Rückstand von 1,45 K. Z., während die nämlichen Quantitäten atmo-

48,31 Sauerstoff
 5,90 Wasserstoff
 45,59 Kohlenstoff
 und der Stärkezucker aus
 55,87 Sauerstoff
 6,84 Wasserstoff
 57,29 Kohlenstoff,

woraus man nicht nur ersieht, daß der Kohlenstoff in dem Zucker weniger beträgt als in der Stärke, sondern daß wirklich der Unterschied beider bloß von dem Verhältnisse des Kohlenstoffs abhängt, indem das Verhältnisse des Wasserstoffs zum Sauerstoff in beiden constant ist. Wollte man vielleicht einwenden, daß diese Vergleichung hier nicht statthaft ist, da wahrscheinlich der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erzeugte Stärkezucker ein anderes Product ist als der durch das Keimen entstandene Zucker: so läßt sich hierauf erwiedern, daß *Saussure* auch in dem Weintrauben- und Milchsucker ein viel geringeres Verhältniß an Kohlenstoff gefunden hat als in der Stärke.

Bischof.

osphärischer Luft und Salpetergas 1,42 K. Z. zurückliefsen. Dieser Vegetationsprocefs hat folglich die Luft durch Sauerstoffabsorption nur wenig verschlechtert.

Versuch IV. (4. Juni 1816.) Ein Stück Rasen von holländischem Klee und Gras (Dutch clover and grass) (20 Quad. Z. Fläche) wurde unter einem Recipienten (von 150 Kubikz. Inhalt) der mit Quecksilber gesperrt war, drei Tage lang gebracht, und zu Zeiten durch den Hahn im obern Theile des Recipienten befeuchtet. Als die Luft untersucht wurde, fand sich, dafs 2 K. Z. von derselben und 1 K. Z. Salpetergas 2,3 K. Z. gaben, während 2 K. Z. atmosph. Luft und 1 K. Z. Salpetergas sich bis auf 1,9 K. Z. verminderten. Diese Versuche habe ich zu verschiedenen Zeiten wiederholt und allezeit ähnliche Resultate erhalten.

Versuch V. (den 6. Sept. 1816.) Eine Schale, welche Mauerpfeffer (stonecrop) in einem sehr gesunden Zustande enthielt, wurde unter einem mit Quecksilber gesperrten Recipienten gebracht. Nach 10 Tagen setzte ich zu 2 K. Z. Luft 1 K. Z. Salpetergas, welche einen Rückstand von 1,47 K. Z. liefsen, während die nämlichen Quantitäten gemeiner Luft und Salpetergas bis auf 1,44 K. Z. sich verminderten.

Versuch VI. (den 23. Juli 1816.) Mehrere Sprossen von Pfeffermünze (P) (bergamot mint), die in einer Schale wuchsen, wurden wie gewöhnlich unter einen Recipienten gekrümmt; in sechs Tagen fand sich, als zu 2 K. Z. Luft 1 K. Z. Salpetergas gesetzt wurde. 1,42 K. Z. Rückstand und 2 K. Z. gemeine Luft und 1 K. Z. Salpetergas liefsen ebenfalls 1,42 K. Z. zurück.

Tatum schließt nun aus seinen Versuchen, daß keineswegs die Atmosphäre durch die Vegetation verbessert werde, indem nicht nur nicht das durch den Respirations- und Verbrennungsproceß erzeugte kohlen-saure Gas zersetzt und der Sauerstoff entbunden, sondern vielmehr durch sie neu gebildet wird *). Da ich, fährt er fort, so weit die Identität der physiologischen Wirkungen des Thier- und Pflanzenreichs

*) Die Versuche Tatum's zur Prüfung der Luft auf ihren Sauerstoffgehalt mittelst Salpetergas verdienen wenig Zutrauen; denn berechnet man den Sauerstoffgehalt der atmosph. Luft in jedem der von ihm angestellten Versuche, so findet man

im ersten Versuch 17,5 Proc. Sauerstoff

im 2ten — 20 — —

im 3ten — 26,33 — —

im 4ten — 18,55 — —

im 5ten — 26 — —

im 6ten — 25,33 — —

mithin sehr abweichende Resultate, welches gegen alle bisherigen Erfahrungen streitet. Schließt man hieraus auf die Prüfungsversuche über die durch die Vegetation veränderten Luft: so muß man natürlich an ihrer Genauigkeit zweifeln, und das um so mehr, da Tatum in seinen Versuchen (den ersten ausgenommen) gar keine Rücksicht nahm auf das während der Vegetation erzeugte kohlen-saure Gas. (Meine Berechnung des Sauerstoffgehalts gründet sich auf die Annahme, daß in dem durch Salpetergas absorbirten Luftvolumen, der Sauerstoff dem Volumen nach den dritten Theil beträgt, wie ich durch viele hierüber angestellte übereinstimmende Versuche gefunden habe.) Vergl. hierüber *Hilfsbrandt* in d. J. B. XIV. S. 290.

Bischof.

auf die atmosph. Luft gezeigt habe; so war ich zunächst bemüht, die Wirkung der irrespirablen Luftarten auf die Pflanzen kennen zu lernen, um zu sehen, wie weit sie mit der auf den thierischen Organismus übereinstimmen.

Drei Rasenstücke mit Klee und Gras bewachsen wurden unter drei Recipienten gebracht (wie in den vorigen Versuchen). Das erste wurde in Stickgas, das andere in kohlensaures Gas und das dritte in atmosph. Luft (welche zur Vergleichung für die beiden übrigen diente) eingeschlossen.

Alle drei wurden an die freie Luft gestellt, und den Abwechslungen von Tag und Nacht, Sonnenschein und trübem Himmel, ausgesetzt.

Die Wirkung des Stickstoffs auf den ersten Rasen zeigte sich schon in der ersten Stunde: die Blätter des Klees fingen an zusammenzufallen, gelb zu werden und nach Verlauf von drei Tagen war der ganze Rasen vollkommen todt. Als man ihn aus dem Recipienten herausnahm, hatte er einen eckelhaften und fauligen Geruch.

Der zweite Rasen, welcher dem kohlensauren Gas ausgesetzt war, verrieth Zeichen des Verblühens am zweiten Tag, ähnlich dem vorhergehenden, aber nicht so stark; am fünften Tag war der Rasen vollkommen todt*).

*) Deby (a. a. O. S. 262) fand: daß einige wenige Pflanzen in einer künstlichen Atmosphäre vegetiren, welche vorzüglich aus Kohlensäure besteht, und daß einige fortwährend längere Zeit in einer Luft zu wachsen, welche $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Kohlensäure enthält. Sie sind jedoch nicht so

Der dritte Rasen, welcher in atmosph. Luft eingeschlossen war, zeigte während dieser Zeit weiter keine Veränderung, als das das Gras beträchtlich höher geworden war.

Wir haben hier weitere bestätigende Beweise von der Uebereinstimmung des Thier- und Pflanzenreichs in der in Rede stehenden Beziehung. Durch die ersten Versuche wurde dargethan, das die Pflanzen wie die Thiere den Sauerstoff der atmosph. Luft in kohlen-saures Gas umwandeln, und die letzteren Versuche zeigen, das die den Thieren schädlichen Gasarten eben so nachtheilig auf die Pflanzen einwirken.

So weit Tatum. In dem Septemberheft von *Taloch's* Philos. Magazine trat ein Ungenannter auf, der unserm Vf. die unverzeihlichste Unwissenheit vorwirft, weil derselbe sich Entdeckungen zuschreibt, welche schon von andern gemacht worden sind. Er verweist ihn deshalb auf seine Vorgänger; unter andern auf *Ellis's* Abhandlung on the Respiration of Plants and Animals, in welcher der durch viele Untersuchungen bewährte Satz aufgestellt ist, das die ganze belebte Natur, Pflanzen und Thiere den Sauerstoff der Luft

gesund, als wenn ihnen diese elastische Substanz nur in kleineren Antheilen zugeführt wird. Eine wachsende Pflanze in eine bestimmte Menge atmosph. Luft, welche ihr gehöriges Verhältnis Kohlensäure enthält, eingeschlossen, und der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, zerfällt nach einiger Zeit die Kohlensäure und man findet an deren Stelle Sauerstoffgas. Die *Arenaria tenuifolia* bräute, nach seinen Versuchen, in kohlen-saurem Gas fast ganz reines Sauerstoffgas hervor.

Endf.

einsaugen, der ganz zur Bildung der Kohlensäure verwandt wird *). Im zweiten Theile jener Schrift sind die Untersuchungen *Ellis's* zusammengestellt, und ist die Behauptung ausgesprochen, daß während die Kohlensäure das Resultat der natürlichen Respiration der Pflanzen ist, es eine zweite Function giebt, durch welche bei hellem Sonnenschein, die so gebildete Kohlensäure in Sauerstoff verwandelt wird. Dieser Proceß, behauptet er, ist ein rein chemischer, der von der chemischen Wirkung des Lichts abhängig ist. Die noch übrig bleibende Frage ist, nicht ob die Pflanzen das Vermögen haben, die durch das Athmen der Thiere verschlimmerte Luft zu verbessern, sondern ob sie im Stande sind, die Kohlensäure, welche sie bei der Dunkelheit und dem gewöhnlichen Tageslichte erzeugen, beim Sonnenschein in Sauerstoff zu verwandeln.

*) Das Werk von *Ellis* kenne ich nicht; aber *Drey* urtheilt hierüber a. a. O. S. 255 wie folgt: *Ellis* hat die Meinung angenommen, daß Pflanzen, welche in der freien Atmosphäre den Abwechslungen von Sonnenschein und Schatten ausgesetzt werden, eine größere Menge Sauerstoffgas verzehren, als sie erzeugen, und daß ihre permanente Wirkung auf die Luft, der der Thiere ähnlich sey. Jedoch alle seine scharfsinnigen Versuche über Vegetation, welche er zur Unterstützung dieser Idee beibringt, wurden unter Umständen angestellt, welche *schwerlich ein günstiges Resultat erwarten lassen*. Die Pflanzen wurden auf eine unnatürliche Art eingeschlossen und mit Nahrung versehen, und der Einfluß des Lichts auf dieselben wurde sehr durch die Media, durch welche dasselbe hindurch gehen mußte, geschwächt u. s. w.

Bischof.

Der Ungenannte, der selbst die Lösung dieser Frage versuchte, und sie zu seiner Zeit befriedigend zu beantworten hofft, verweist übrigens noch auf *Davy*, der in seiner *Agricultur-Chemie* zwei hierüber angestellte Versuche beschreibt *).

*) *Davy* (a. a. O, S. 254) theilt hier folgende Resultate mit:
 „Den 12 Jul. 1800 brachte ich ein Stück Rasen von vier Quadratzoll Fläche, das mit Gras, vorzüglich mit Wiesenfuchsschwanz und weißem Klee, bewachsen war, in einer porcellanen Schüssel, die in einer flachen, mit Wasser angefüllten Wanne stand, unter eine Glasglocke, welche 550 Kubikz. atmosph. Luft enthielt. Diese Vorrichtung wurde in den Garten hingestellt, damit sie denselben Veränderungen, hinsichtlich des Lichts, wie in der Atmosphäre ausgesetzt wäre. Am 20ten Jul. wurden die Resultate untersucht. Das Luftvolumen hatte am 25 K. Z. zugenommen; allein die Temperatur war von 64° auf 71° gestiegen, und das Barometer, welches am 12ten 50,1 Zell hoch stand, stand jetzt auf 50,2. Einige Blätter des weißen Klees und des Fuchsschwanzes waren gelb, und das ganze Ansehn des Grasses weniger gesund, als es unter die Glocke gebracht wurde. Ein Kubikzoll des Gases mit Kalkwasser geschüttelt, brachte eine schwache Trübung hervor, und die Absorption betrug nicht völlig 1/150 seines Volumens. 100 Th. des rückständigen Gases wurden mit einer Auflösung des grünen/schwefelsauren Eisens, die mit Salpetergas geschwängert war, in Berührung gesetzt. Diese Substanz, welche mit großer Schnelligkeit den Sauerstoff aus der atmosph. Luft absorbiert, bewirkte eine Verminderung von 20 Th., so daß der Rückstand noch 80 Th. betrug; 100 Th. der Luft aus dem Garten, wurden durch diese Absorption auf 79 Th. zurückgebracht. Hieraus ergibt sich, daß die Luft durch die Wirkung des Grasses in einem sehr

Den Angriffen dieses Ungenannten entgegenete
Tatum in dem Novemberheft 1817 von *Tilloch's* Philos.

geringen Grade verschlechtert worden ist. Das Wetter war jedoch während der Dauer des Versuches ungewöhnlich trübe, die Pflanzen waren nicht auf die gewöhnliche Art mit kohlensaurem Gas versehen worden, und dasjenige, welches während der Nacht und durch die Wirkung der abgestorbenen Blätter gebildet wurde, muß zum Theil vom Wasser aufgelöst worden seyn. Dafs dieses wirklich der Fall sey, davon überzeugte ich mich dadurch, dafs ich Kalkwasser in das Wasser gafs, wodurch unmittelbar ein Niederschlag erfolgte. Die Zunahme an Stickgas bin ich geneigt der atmosph. Luft, welche aus dem Wasser entwickelt worden, zuzuschreiben.

Nachstehender Versuch möchte wohl unter Umständen angestellt seyn, welche dem Vorgange der Natur mehr analog sind. Ein Rasenstück von vier Quadratsoll Fläche von einer bewässerten Wiese, das mit gewöhnlichem Wiesengras und Wiesenfuchsschwarz bewachsen war, wurde in eine porcellanene Schale, welche auf Wasser, das mit kohlensaurem Gas geschwängert worden, schwamm, gelegt. Man deckte darüber eine Glocke aus dünnem Flintglase, die einen körperlichen Inhalt von 250 K. Z. hatte, und an deren oberen Theile sie mit einem Hahne versehener Trichter befestigt war. Der Apparat wurde an einen freien Ort hingestellt, und täglich dem Grase etwas Wasser durch den Hahn des Trichters mitgetheilt. Täglich wurde ferner vermittelt eines Hebers eine gewisse Menge davon hinweggenommen, und durch etwas mit Kohlensäure gesättigtem Wasser ersetzt, so dafs man annehmen kann, es sey stets etwas Kohlensäure in dem Behältnisse zugegen gewesen. Am 7ten Juli 1807, dem ersten Tage des Versuches, war das Wetter im Morgen wolkicht, allein um Mittag schön. Das Ther-

Magaz. S. 353. Er fährt die auf den in Rede stehenden Gegenstand sich beziehenden Stellen seiner

mometer stand auf 67° , das Barometer 30,2 Zoll hoch. Gegen Abend an diesem Tage bemerkte man eine schwache Zunahme im Gasvolumen. Die folgenden drei Tage war helles Wetter, allein am 11ten des Morgens war der Himmel wolkicht. Man bemerkte jetzt eine beträchtliche Zunahme im Gasvolumen. Der 12te war wolkicht mit Sonnenblicken, es fand noch eine Zunahme Statt; sie war jedoch geringer als an hellen Tagen. Der 13te war heiter. Um 9 Uhr des Morgens am 14ten, war der Recipient ganz voll, und wenn man die ursprüngliche Menge Luft unter der Glocke in Erwägung zog, mußte eine Zunahme von wenigstens 30 K. Z. an elastischer Flüssigkeit erfolgt seyn. Zuweilen entwichen an diesem Tage Luftbläschen. Um 10 Uhr des Morgens am 15ten untersuchte sich einen Theil des Gases; es enthielt ohngefähr $\frac{1}{50}$ kohlen-saures Gas, 100 Th. desselben, welche mit der mit Salpétér-gas geschwängerten Auflösung des schwefelsauren Eisens in Berührung gebracht worden, geben einen Rückstand von 75 Th.; mithin war diese Luft um 4 Proc. reiner als die atmosphärische.

Davy fährt noch einen andern ähnlichen Versuch an, der gleiche Resultate gewährte. „Er bog einen mit der Mutterpflanze in Verbindung bleibenden Weinschößling, an welchem sich drei gesunde Blätter befanden, unter den Recipienten. Das Wasser, welches zum Sperrn der atmosph. Luft diente, wurde ebenfalls mit kohlen-saurem Gas imprägnirt. Der Versuch dauerte vom 6ten Aug. bis zum 14ten 1807; während dieser Zeit war der Himmel gewöhnlich bewölkt, auch war etwas Regen gefallen; das Volumen der elastischen Flüssigkeit fuhr fort zuzunehmen. Die Beschaffenheit derselben wurde am 15ten des Morgens untersucht; sie enthielt $\frac{1}{42}$ kohlen-saures Gas, und 100 Th. derselben geben 23,5 Sauerstoffgas.“

Vergänger an, namentlich auch die in obigen Anmerkungen mitgetheilten Versuche *Davy's*, und zögte, daß über die Wirkung der Vegetation auf die Atmosphäre, die berühmtesten Naturforscher der jetzigen Zeit verschiedener Meinung seyen. Er glaubt daher, daß es nicht unverdientlich gewesen seyn werde, seine hierüber angestellten Untersuchungen zur öffentlichen Kenntniß gebracht zu haben.

Nachschrift des Uebersetzers.

Man darf sich wohl nicht verwundern, daß die Resultate der über die Wirkung der Vegetation auf

Man übersieht, daß diese Thatsachen denen entgegengesetzt sind, welche *Tattn* oben mitgetheilt hat; die bestätigen vielmehr die herrschende Meinung, daß wenn die Blätter der Vegetation ihre Funktionen im Zustande der Gesundheit verrichten, sie die Atmosphäre bei den gewöhnlichen Veränderungen des Wetters und bei dem Wechsel von Licht und Finsterniß, reinigen. *Davy* stimmt also nur in so weit mit *Tattn* überein, daß bloß durch das Keimen und das Absterben der Blätter Sauerstoff absorbirt wird. Bedenkt man aber, was für große Strecken unserer Erde mit perennirendem Gras bedeckt sind, und daß die Hälfte derselben stets dem Sonnenlichte ausgesetzt ist, so gewinnt die Meinung, daß mehr Sauerstoff durch den Proceß der Vegetation erzeugt, als absorbirt werde, ungemein an Wahrscheinlichkeit. Diesen Umstand betrachtet auch *Davy* als die vorzüglichste Ursache von der Gleichförmigkeit der Zusammensetzung der Atmosphäre.

Ende.

Die Atmosphäre angestellten Versuche so verschieden sich ergeben haben, wenn man erwägt, mit welchen Schwierigkeiten man bei dergleichen Untersuchungen zu kämpfen hat. Alle frühere Versuche konnten deshalb zu keinen richtigen Resultaten führen, weil man dabei vernachlässigte, die Pflanzen in ihrer gehörigen Vegetation zu erhalten. Aber auch wenn man die Pflanzen in einem Blumentopfe unter einem Recipienten vegetiren ließ, wurde diese Bedingung nicht erfüllt; denn die Pflanzen mögen die Luft verbessern oder verschlimmern, so wird, nachdem sie einige Zeit auf dieselbe eingewirkt haben, die Luft verändert worden seyn; und die Pflanzen werden sich also dann nicht mehr in demselben Medium befinden, wie im Freien. Wenn *Davy's* Ansicht gegründet ist, daß die Blätter der Vegetabilien entgegengesetzt auf die Atmosphäre wirken, je nachdem sie im Zustande des Stehens und Absterbens sich befinden oder ihre Functionen im Zustande der Gesundheit verrichten, so ließen sich daraus sehr leicht die zum Theil widersprechenden Resultate erklären.

Es ergibt sich aus allem, daß zur vollständigen Auflösung dieser Aufgabe durchaus erforderlich ist, die Pflanzen in eine Lage zu versetzen, die ihrer natürlichen so nahe wie möglich kommt; denn vollkommen befriedigend wird sie der Natur der Sache nach aufgelöst werden können. Ein achtungswerther Physiker, Hr. Prof. *Muncke*, der, wie ich schon oben anführte, zahlreiche Versuche über diesen Gegenstand anstellte, fühlte schon die Schwierigkeit, womit sie verbunden sind, indem er äußert: „umsonst habe ich meinen Verstand gemartert, diese Hürde, an welcher alle Versuche scheitern, zu überwinden.“ Es ist mir,

Wie ihm gegängig, doch glaube ich einen Apparat ausgedacht zu haben, durch welchen es möglich wird, die Versuche auf eine Weise anzustellen, die wenigstens dem Experimentator gestattet, der Wahrheit so nahe zu kommen als er nur immer will und als es die Unvollkommenheit unserer Versuche überhaupt gestattet. Ich will hier diesen Apparat beschreiben.

A Fig. 3 *) ist eine grosse Glasglocke, welche auf einem hölzernen Teller B und zwar in einer Hohlkehle v (ausgedrehte Vertiefung) ruht, die mit etwas Quecksilber gefüllt ist, um alle Gemeinschaft der innern und äussern Luft zu verhindern. Der hölzerne Teller hat in der Mitte eine kesselförmige mit Eisenblech ausgefüllte Vertiefung, in welcher der Blumenscherben mit den Pflanzen eingesenkt ist, so dass dessen oberer Rand mit der obern Fläche des Brets in einer Ebene liegt. Diese Vertiefung ist in der Zeichnung nicht angedeutet. Die Glasglocke ist mit einem Kork a luftdicht verschlossen, durch welchen drei Glasröhren hindurchgehen. Die eine Röhre ist knieförmig gebogen, und steht mit einer ganz dem Ehrmannschen Schmelzapparat ähnlichen Vorrichtung in Verbindung. C ist nämlich ein oben offener Wasserbehälter von Kupferblech, D eine dergleichen Flasche, auf deren Hals jener Wasserbehälter mittelst des Korks b luftdicht aufsitzt. Zwischen dem Wasserbehälter und der Flasche befindet sich ein Senguerdscher Hahn n von doppelter Durchbohrung, wovon in die eine rechtwinklich gebogene jene Röhre passt. Die Flasche D hat unten einen Hahn m, um das Was-

*) S. die Kupfertafel zum vorigen Heft.

ser heraus, und frische Luft hineinzu lassen. Aus der Glasglocke A geht eine zweite Π förmige Röhre durch den luftdicht schließenden, zweimal durchbohrten Korkstößel c, in eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche E, und durch eben diesen Korkstößel eine SRöhre, die zum pneumatischen Apparat führt. Endlich durch die Mitte des Korks a geht eine dritte senkrechte Röhre, die sich oben in einen Trichter t endigt, und unten wie ein Posthorn gebogen ist, um zu verhindern, daß keine Luft durch sie entweichen kann. An dem untern Ende dieser Röhre befindet sich ein messingener mit vielen kleinen Löchern durchbohrter Seiher s, wie an den gewöhnlichen Sprengkannen zum Begießen der Blumen. o, p, q sind messingene Hähne.

Dieser Apparat kann für den angezeigten Zweck auf mehrfache Weise gebraucht werden. Man bringt nämlich die in einem Blumenscherben vegetirenden Pflanzen in die kesselförmige Vertiefung des hölzernen Tellers B, stürzt die Glasglocke A darüber und sperrt mit Quecksilber. Sind auf diese Art die Pflanzen der Wirkung auf die eingeschlossene atmosph. Luft mehrere Tage lang ausgesetzt gewesen, und bemerkt man eine Veränderung in der Vegetation derselben: so öffnet man die beiden Hähne o und q, so wie auch den Hahn n, worauf das Wasser aus dem Wasserbehälter C herabstürzen und dagegen die in D befindliche atmosph. Luft hinauf und durch die Knieröhre hindurch in die Glocke A streichen wird. Zugleich wird eine der zuströmenden Luft entsprechende Quantität aus der Glocke A durch die Π Röhre in die mit Kalkwasser gefüllte Flasche E streichen, welches das kohlen-saure Gas, wenn solches während der Vegetation entwickelt worden seyn sollte, absorbiren wird. Die

endlich durch das Halkwasser geströmte Luft wird durch die SRöhre in den Recipienten F, der in der pneumatischen Wanne G sich befindet, gelangen, wo sie dann untersucht werden kann. Trifft man hiebei die Einrichtung, daß die erste aus dem Luftbehälter D in die Glocke A hineinragende Röhre, nicht tief in dieselbe hineingeht, während die zweite RRöhre bis beinahe auf die Pflanzen hinabragt: so wird man fast bewirken können, daß bloß die schon darin enthaltene Luft hinausgetrieben wird, während die hineinströmende den obern Theil der Glocke anfüllt. Auf diese Weise wird wenigstens die zuerst in den Recipienten F streichende Luft fast unvermischt mit der hinzugeströmten gelangen, und besonders aufgefangen und untersucht die durch die Vegetation erlittene Veränderung zeigen. Ist nun alle Luft aus D herausgeströmt und folglich D ganz mit Wasser angefüllt, so verschließt man die Hähne n und o, und läßt durch den geöffneten Hahn m das Wasser herauslaufen, wogegen wieder atmosph. Luft hineintritt. Hierauf beginnt das Durchströmen der Luft von Neuem, indem die Hähne n und o geöffnet, hingegen m verschlossen werden, und dies kann man nun so lange fortsetzen, bis die Pflanzen wieder mit ganz reiner atmosph. Luft umgeben sind.

Auf andere Weise kann der Versuch angestellt werden, wenn man sogleich mit dem Beginnen desselben immer neue Luft durch die Glocke A strömen läßt, wodurch also fast eben der Wechsel der die Pflanzen umgebenden Luft bezweckt werden kann, wie er in der Natur Statt findet. Hiebei möchte wohl aber der Umstand eintreten, daß den Pflanzen nicht Zeit genug gelassen wird, so auf die sie umgebende Luft

einzuwirken, daß letztere eine hinreichend beträchtliche Veränderung erleidet, welche noch durch die eudiometrische Untersuchung entdeckt werden kann. Indefs hat man dies auch so weit in seiner Gewalt, daß, wenn man die Hähne o und q nur halb öffnet, dieses Durchströmen äußerst langsam bewerkstelligt werden kann, wodurch also die Veränderung der Luft durch die Vegetation beträchtlicher und meßbarer wird.

Da übrigens diese Versuche mehrere Wochen ununterbrochen hinter einander fortgesetzt werden können, so ist es nöthig, die Pflanzen von Zeit zu Zeit zu begießen, ohne daß jedoch dadurch eine Gemeinschaft zwischen der äussern und innern Luft entstehe. Für diesen Zweck ist die mittlere Röhre angebracht: der Trichter t wird mit Wasser gefüllt und der Hahn p geöffnet. Durch die hier getroffene Einrichtung können die Pflanzen durch den Seiher s begossen werden, ohne daß etwas Luft entweichen kann.

Dieser Apparat kann, wie man ohne mein Erinnern übersieht, auch dazu dienen, die Pflanzen in verschiedenen irrespirablen Gasarten vegetiren zu lassen; wenn man nur den Luftbehälter D statt mit atmosph. Luft, mit einer andern Luft füllt.

Ich habe diesen Apparat durch einen hiesigen sehr geschickten Künstler, den Drechslermeister *Städler* fertigen lassen, und hatte die Absicht während diesen Sommer die Versuche in Verbindung mit dem Hrn. Präsidenten *Nees von Esenbeck*, welcher den botanischen Theil zu leiten die Güte haben wollte, anzustellen. Allein ehe der Apparat noch fertig war, wurde der Verfertiger desselben durch eine Krankheit an der Vollendung gehindert. Ich will sehen, ob ich wenigstens noch den Herbst zu diesen Versuchen anwenden kann; auf jeden Fall aber behalte ich mir vor, auf künftiges Frühjahr dieselben weiter fortzusetzen, und Ich werde dann nicht ermangeln, die Resultate davon dem physikalischen Publikum vorzulegen.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
von
Professor Heinrich
in
Regensburg.

Juny 1818.

Barometer.

Mo- nat- Tag.	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	10 F. A.	26'' 11''' 86	4 A.	26'' 11''' 39	26'' 11''' 65
2.	8 F.	27 0, 45	6 A.	26 11, 64	27 0, 14
3.	8 F.	27 0, 69	6 A.	26 11, 94	27 0, 34
4.	10 A.	27 1, 82	4 F.	27 0, 68	27 1, 17
5.	10 F.	27 2, 88	8 A.	27 2, 10	27 2, 47
6.	8 F.	27 2, 59	6 A.	27 1, 74	27 2, 2
7.	10 A.	27 2, 54	4 A.	27 1, 82	27 2, 2
8.	6 F. 10 A.	27 2, 76	6 A.	27 2, 04	27 2, 2
9.	8 F.	27 3, 38	4 A.	27 2, 84	27 3, 2
10.	8 F.	27 3, 20	6, 8, A.	27 1, 54	27 2, 2
11.	8 F.	27 1, 96	8 A.	27 0, 70	27 1, 4
12.	8, F.	27 0, 94	6 A.	27 0, 07	27 0, 0
13.	8 F.	27 0, 70	8 A.	26 11, 85	27 0, 0
14.	8 F. 10 A.	27 0, 45	6 A.	26 11, 43	27 0, 0
15.	10 A.	27 0, 33	4, 6, A.	26 11, 82	27 0, 0
16.	6 F.	27 0, 38	6 A.	26 11, 65	27 0, 0
17.	8 F. 10 A.	26 11, 81	6 A.	26 11, 22	26 11, 0
18.	4 F.	26 11, 78	8 A.	26 10, 12	26 11, 0
19.	10 A.	26 11, 80	4 F. 8 A.	26 10, 88	26 11, 0
20.	8 F.	26 11, 44	6 A.	26 9, 94	26 10, 0
21.	10 A.	27 0, 63	4 F.	26 10, 45	26 11, 0
22.	8 F.	27 0, 57	8 A.	26 11, 65	27 0, 0
23.	10 A.	27 1, 47	4, 10, F.	26 11, 55	26 11, 0
24.	4 F.	27 1, 20	6 A.	26 11, 68	27 0, 0
25.	10 F.	27 2, 12	4 F.	27 1, 42	27 1, 0
26.	10 A.	27 1, 95	2 A.	27 0, 88	27 1, 0
27.	8 F.	27 2, 19	8 A.	27 0, 80	27 1, 0
28.	8, 10 A.	27 0, 37	4 A.	26 10, 38	26 11, 0
29.	10 A.	27 2, 12	3, 5, F.	27 0, 78	27 1, 0
30.	8 F, 10 A.	27 2, 51	6 A.	27 1, 90	27 2, 0
Im ganz. Mon.	den 9. F.	27 3, 38	den 20. A.	26 9, 94	27 0, 0

Thermometer.			Hygrometer.			W i n d e.	
Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium.	Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium.	Tag.	Nacht.
14, 5	5, 2	10, 33	870	757	822, 6	NO. NW. 1	NW. 1
16, 7	4, 7	12, 56	872	710	815, 7	NO. 1	NNW. 1
17, 2	7, 2	13, 79	856	735	807, 5	NNO. 1	NNO. 1
17, 7	8, 8	14, 66	874	734	823, 3	ONO. 1	NO. 1
16, 6	6, 8	13, 36	880	815	852, 6	ONO. 1. 2	NW. NO. 1
17, 0	7, 0	14, 20	880	750	838, 0	NO. 1. 2	NO. NW. 1
16, 4	9, 0	13, 73	894	789	848, 9	ONO. 2	NNW. 1
15, 7	7, 8	12, 61	863	817	843, 0	NO. 1	NNO. 1
14, 3	5, 9	11, 33	884	815	854, 1	NO. 2	NNW. 2
17, 9	5, 3	13, 17	873	755	834, 2	NNW. 1. 2	NNW. 1
19, 7	7, 0	15, 64	905	782	847, 9	NW. SW. 1	NNW. 1
19, 7	8, 5	15, 84	894	800	858, 2	N. 1	NNW. 1
19, 7	8, 0	16, 14	899	782	853, 9	SO. 1	OSO. 1
21, 2	10, 0	14, 77	896	778	843, 6	SO. 1W. 2	SW. 1
17, 0	11, 3	14, 71	831	659	760, 2	NW. 1. 2	WNW. 1
16, 7	7, 7	13, 81	861	698	808, 6	NW. 2	NW. 1
18, 5	10, 3	15, 49	867	751	807, 6	NNW. 1	NW. O. 1
19, 5	9, 0	16, 04	863	652	792, 4	O. 1	SO. NW. 1
20, 8	10, 2	17, 48	851	720	809, 4	SSO. NW. 1	SW. SO. 1
17, 8	12, 0	14, 65	769	605	689, 8	SO. NO. 1	SO. NW. 1
16, 5	11, 5	14, 25	779	679	729, 8	NW. 1	N. 1
18, 4	12, 2	15, 48	764	631	711, 0	SO. SW. N.	NW. 1
16, 6	10, 0	13, 85	813	685	757, 5	SW. NW. 2	W. 1
14, 2	8, 2	12, 35	772	665	712, 5	SW. 2	NW. 2
15, 6	9, 8	13, 12	828	648	756, 2	NW. 2	NW. SW. 1
17, 7	13, 0	15, 12	833	733	790, 2	WNW. 3	WNW. 2
18, 7	10, 8	15, 63	862	734	803, 2	NW. NO. 1	O. 1
23, 0	9, 0	16, 16	860	692	777, 0	SO. W. 3 4	SW. NW. 1
14, 2	10, 8	12, 47	766	678	731, 1	NW. 2	NO. W. 1
17, 0	10, 0	14, 41	816	635	772, 9	NO. NW. 1	NW. 1
23, 0	3, 2	14, 20	905	605	798, 42	-	-

**Allgemeine
Uebersicht
der
Witterung.**

Witterung.

Monatstag

	<i>Vormittags.</i>	<i>Nachmittags.</i>	<i>Nachts.</i>	<i>Heitere Tage</i> 9 <i>Schöne Tage</i> 4 <i>Vermischte Tage</i> 14 <i>Trübe Tage</i> 5 <i>Tage mit Wind</i> 10 <i>Tage mit Sturm</i> 2 <i>Tage mit Nebel</i> 0 <i>Tage mit Regen</i> 6 <i>Tage mit Gewitter</i> 4
1.	Heiter	Schön.	Heiter. Schön.	
2.	Schön.	Schön.	Schön.	
3.	Vermischt.	Schön.	Heiter. Schön.	
4.	Vermischt.	Schön.	Heiter.	
5.	Heiter	Heiter.	Heiter.	
6.	Heiter	Schön. Wind.	Heiter. Verm.	
7.	Verm. Wind.	Schön. Wind.	Verm. Trüb.	
8.	Trüb.	Vermischt.	Heiter.	
9.	Heiter. Wind.	Schön.	Heiter. Schön.	
10.	Vermischt.	Schön.	Heiter.	<i>Heitere Nächte</i> 13 <i>Schöne Nächte</i> 3 <i>Vermisch. Nächte</i> 9 <i>Trübe Nächte</i> 5 <i>Nächte mit Wind</i> 0 <i>Nächte mit Sturm</i> 0 <i>Nächte mit Nebel</i> 1 <i>Nächte mit Regen</i> 2 <i>Nächte mit Gewitter</i> 0
11.	Heiter.	Schön.	Heiter.	
12.	Heiter. Schön.	Schön.	Heiter.	
13.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	
14.	Heiter.	Verm. Gewitt.	Trüb. Regen.	
15.	Trüb.	Wind. Regen.	Heiter.	
16.	Schön.	Verm. Schön.		
17.	Vermischt.	Wind.	Trüb.	
18.	Heiter.	Vermischt.	Verm. Nbl. Heit.	
19.	Schön.	Heiter.	Heiter.	
20.	Vermischt.	Verm. Gewitt.	Trüb. Regen.	<i>Herrschende Win-</i> <i>de NW. N. NO.</i> <i>Betrag des Regens</i> <i>11,6 Linien.</i>
21.	Trüb.	Regen.	Trüb.	
22.	Vermischt.	Trüb. Gewitt.	Trüb.	
23.	Verm. Wind.	Regen.	Trüb. Verm.	
24.	Trüb. Regen.	Regen.	Trüb.	<i>Betrag der Ausdün-</i> <i>stung 144 Li-</i> <i>nien.</i>
25.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Verm.	<i>Zahl zer Beobach-</i> <i>tungen 304.</i>
26.	Trüb. Stürm.	Trüb. Vermisch.	Vermischt.	
27.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	
28.	Heiter.	Sturm. Gewitt.	Regen. Verm.	
29.	Verm. Wind.	Regen.	Trüb. Verm.	
30.	Verm. Wind.	Trüb.	Schön.	

Die Richtung des Windes wurde 304mal beobachtet; hieraus ergaben sich 32 Ost, 25 Südost, 5 Süd, 17 Südwest, 35 West, 85 Nordwest, 59 Nord, 46 Nordost.

Analyse
des
G r a m m a t i t
aus
F a h l u n g
von
W. H i s s i n g e r.

Der Grammatit, welcher in dem sogenannten Tollorte der Fahluner Grube vorkommt, ist der Gegenstand dieser Untersuchung. Er ist grünlich weiß von Farbe mit hellgrünen Verschattungen und Flecken. Er ist in Prismen von der ursprünglichen Form des Grammatits ohne Endespitzen, welche man abgebrochen findet, krystallisirt. Die Größe der Krystallen ist nach ihrer Länge ein bis zwei Zoll, und nach ihrer Breite 2 bis 3 Linien. Sie liegen in derber Talkerde, ohne eingemengten Kalkstein. Vor dem Löthrohre schmilzt der Grammatit mittelmäßig leicht und mit Kochen zur weißen Emaille.

a) Reine, auserlesene, sowohl von Bleiglanz und Schwefelkieskörnern als von Talk befreite Krystallstücke wurden zum groben Pulver gestossen und warm getrocknet. 2 Grammen davon verloren, nach starker Glühung, während einer Stunde, blofs 0,004 Gr. oder 0,02 Proc. Das Aussehen des Steins war wenig verändert; er enthielt also weder Kohlensäure, noch chemisch gebundenes Wasser.

b) 4,5 Gr. feingeriebene und getrocknete Pulver des Grammatits wurden mit 15 Gr. basisch kohlen-saurem Kali im Platinatiegel vermengt, mit Wasser durchfeuchtet und zwei Stunden geglüht. Die Masse war nicht zum Schmelzen gekommen, aber sie war aufgelöst von graubläulicher Farbe. Wasser färbte sie grün. Sie wurde, mit zugesetzter verdünnter Salzsäure, bis zur Trockne digerirt, und die gelbliche Salzmasse, unter gelinder Digestion, in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst. Das Unaufgelöste war eine reine weisse Kieselerde, welche, nach dem Glühen, 2,656 Gr. wog.

c) Die Auflösung in Salzsäure, mit kaustischem Ammoniak übersättigt, wurde warm gemacht, und der gelbliche Niederschlag aufs Filtrum genommen und gewaschen. Noch im feuchten Zustande brachte man ihn in eine Lauge von kaustischem Kali, und kochte ihn eine Stunde lang darin. Die abgeschiedene und auf gewöhnliche Art behandelte Lauge hatte 0,04 Gr. geglühte reine Thonerde, welche 0,888 Proc. entsprechen, aufgelöst.

d) Das in der Kalilauge gekochte Oxyd wurde im Trocknen schwarz, man lösete es nachher in Salzsäure auf, und digerirte es mit wenig zugesetzter Salpetersäure. Die Flüssigkeit gelatinirte beim Abdamp-

fen, und als das Gelatinitte nach Eintrocknen im Wasser aufgelöst wurde, blieb 0,01 Gr. Kieselerde unaufgelöst übrig, der ganze Gehalt von Kieselerde wird also 2,666 Gr. oder 59,244 Proc. Die mit kaustischem Ammoniak neutralisirte, und mit benzoesaurem Ammoniak niedergeschlagene, Auflösung gab benzoesaures Eisen; und man fand nach dem Glühen, daß dieses aus 0,06 Gr. Oxydum ferroso-ferricum (es wurde vom Magnet gezogen, aber zum rothen Pulver gerieben), welche 1,311 Proc. gleich kommen, bestand.

e) Die eisenfreie Auflösung (d) gab, mit kohlen-saurem Kali in der Kälte, keinen Niederschlag; sie ward mit überschüssigem basisch kohlen-sauren Kali im Köchen zersetzt. Der entstandene Niederschlag wurde im Glühen schwarzgrau, und wog 0,085 Gr.; verdünnte Salpetersäure zog daraus 0,04 Gr. manganhaltige Talkerde, und ließ 0,045 Gr. oder 1 Proc. schwarzes Manganoxyd zurück.

f) Es war nun noch die Untersuchung der Flüssigkeit nach der ersten Auflösung des Steins in Salzsäure übrig. Das überflüssig zugesetzte Ammoniak wurde durch Abdampfen weggetrieben; nachher kohlen-saures Ammoniak hinzugesetzt, welches kohlen-saure Kalkerde abscheid. Diese wog, nach strengem Trocknen 1,11 Gr., welche 0,526 Gr. kaustischer Kalkerde, mit einer Spur von Manganoxyd entsprechen.

g) Nachdem die Kalkerde aus der Auflösung ab-geschieden war, setzte man basisch kohlen-saures Kali, zum Ausjagen alles Ammoniaks, unter Kochen zu. Der erhaltene weiße Bodensatz wurde gewaschen, und während einer halben Stunde stark ge-glüht, wo er 1,014 Gr. wog. Man übersättigte ihn mit verdünnter Schwefelsäure, dampfte ihn bis zur Trockne ab, und

erhielt ihn eine Viertelstunde lang im Glähen. Das Auflösliche wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, und der zurückgebliebene Gyps ebenfalls damit gewaschen. Die Auflösung krystallisirte zu reiner schwefelsaurer Talkerde, nachdem sie vorher unter gelindem Abdampfen einige Nadeln von Gyps abgesetzt hatte. Dieser Gyps, genau gesammelt und streng getrocknet, wog 0,177 Gr., welche 0,058 Gr. Talkerde enthalten. Werden nun sowohl diese 0,058 Gr., vom erst erhaltenen Niederschlag, von 1,014 Gr., als die 0,04 Gr. Talkerde, welche im Versuche (e) erhalten wurden, abgezogen: so bleiben noch für die Talkerde 0,996 Gr. oder 22,155 Proc. übrig. Wenn die obengenannten 0,058 Gr. Talkerde den in (f) gefundenen 0,626 Gr. hinzugefügt werden: so wird der ganze Gehalt an Talkerde 0,684 Gr., welche 15,2 Proc. entsprechen.

Das Resultat dieser Versuche ist also in 100 Theilen:

Kieselerde	59,022.
Talkerde	22,155.
Kalkerde	15,200.
Eisenoxyd	1,311.
Manganoxyd	1,000.
Thonerde	0,888.
Wasser.	0,720.
	<hr/>
	100,274.

Von diesen Bestandtheilen kann die Thonerde, das Wasser, das Eisenoxyd und das Manganoxyd nicht als wesentlich angesehen werden. Das Fossil ist also aus Kiesel- Talk- und Kalkerde zusammengesetzt. Der Sauerstoff der Kieselerde ist 29,62; der Talkerde 8,41 und der Kalkerde 425. Es besteht also aus 1 Partikel Kalkerde, 2 Part. Talkerde und 7 Part. Kieselerde, und seine mineralogische Formel wird $CS_3 + 2 MS^2$.

B e s c h r e i b u n g
eines
thermometrischen Barometers

zum
H ö h e n m e s s e n,

von
Francis John Hyde Wollaston,

Aus dem Englischen *) übersetzt vom

Professor Meinecke.

Schon vor mehrern Jahren, da ich Vorlesungen zu Cambridge hielt, richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Veränderungen des Siedepuncts des Wassers in ihrem Zusammenhange mit den Verschiedenheiten des atmosphärischen Drucks und der Barometerhöhe, und verfertigte verschiedene sehr empfindliche Thermometer, um diese Veränderungen bestimmen zu können. Meine Beobachtungen leiteten mich endlich zur Construction eines Instruments, womit, man nach meiner Ueberzeugung genauer und leichter als mit dem ge-

*) Philosophical Transactions 1817. P. II; p. 185.

wöhnlichen Thermometer die Höhen zu messen im Stande ist. Es ist keine neue Erfindung; denn schon *Fahrenheit* *) in seiner „*Barometri novi descriptio*“ *Philos. Transact.* XXXIII, 179 und *Cavallo* **) haben das Instrument angegeben; ich habe es nur weiter ausgeführt.

*) *Fahrenheit* giebt folgende Beschreibung seines von ihm erfundenen Thermo - Barometers:

Cylindro AB (Tab. II. Fig. 1) annectitur tubus BC, cui additur globulus oblongus CD, et huic tubulus gracillimo foramine praeditus DE. Cylindrus liquore quodam, qui calorem aquae ebullientis perferre potest, repletur. In tubo BC, gradus caloris in aëre obvii mensurabuntur ope scalae affixae bc. Si autem thermometrum hocce aquae bullienti imponatur, liquor thermometri non solum tubulum CB, implebit, sed etiam usque ad terminos varios tubuli DE assurgit, secundum gradum caloris, quem aqua tempore experimenti a gravitate atmosphaerae acquisitura est. Ita si, exempli gratia, tempore experimenti altitudo mercurii in barometro sit 28 pollicum Londinensium, liquor in hocce thermometro attinget infimum locum in tubo DE; si vero gravitas atmosphaerae aequipollet altitudini mercurii 31 pollicum, liquor a calore aquae ebullientis usque ad locum supremum tubuli DE attolletur, termini varii autem caloris aquae ebullientis non gradibus, sed illorum loco numeris digitorum, quibus altitudo mercurii in barometris vulgo mensuratur, ope nempe scalae additae de denotabuntur.

**) *Cavallo's* thermometrisches Barometer besteht aus einem zinnernen Cylinder 2'' weit und 5'' tief, gefüllt mit Wasser, worin ein empfindliches Thermometer einen Zoll hoch über den Boden gestellt ist. Die Scale des Thermometers enthält auf einer Seite die Wärmegrade von 200

In der Ungewissheit, wie weit die Empfindlichkeit des Thermometers gesteigert werden könnte, hatte ich zuerst die Scalen von verschiedener Länge gemacht. Einmal war meine Röhre so eng und die Kugel so weit, daß jeder Grad Fahrenheit 10 Zoll maafs, und von dieser Gröfse bis zu $\frac{1}{3}$ Zoll herab erhielt ich die Grade in mannigfaltigen Abänderungen durch die Verbindung von Röhren und Kugeln von verschiedenen Durchmessern.

Bis 216° F, und auf der andern die correspondirenden Barometerhöhen nach *Schuckburg's*. Als Unvollkommenheit dieses Instruments wird bemerkt, daß der Siedepunkt kleiner Wassermengen (unter 16 Unzen) unbeständig sey: *Covale* scheint es deshalb wieder verworfen zu haben, wenigstens giebt er weder eine Abbildung noch nähere Beschreibung. Seinen Thermobarometer zeigt er nur (und zwar als einen neuen Gedanken) am Ende seiner Reihe thermometrischer Versuche beiläufig an.

Zu derselben Zeit als *Fahrenheit's* sein Thermobarometer erfand, machte *Desaguliers* sein Luftbarometer (eine Verbesserung der ähnlichen Vorrichtungen von *Patrik* und *Gray*) in den *Philos. Transact.* XXXIII. 165. bekannt. Es ist ein Luftthermometer mit einer grossen Kugel A (Fig. 2), befestigt in einem zinnernen Gefässe B, welches Wasser enthält, das man durch Zugießen von kaltem oder warmem Wasser in einer bestimmten Temperatur erhalten kann. Um diese Temperatur zu bestimmen, ist ein zweites Quecksilberthermometer C beigefügt. Die Fassung, welche hier in der Abbildung fehlt, muß bei D fortgesetzt hinzu gedacht werden. Die Scale dieses Luftbarometers ist 10 Zoll lang, und jeder Zoll in 10 Linien getheilt, deren jede 2 Fufs Höhe angiebt, so daß der ganze Umfang desselben 100 Fufs beträgt. *Desaguliers* hat es zum Nivelliren gebraucht.

Das Instrument, womit ich die meisten Versuche anstellte, hat eine Scale von 3,98 für jeden Grad F. Die Röhre, welche 32' lang ist, wurde vor ihrer Ansetzung an der Kugel calibrirt und nicht völlig cylindrisch gefunden, weshalb besondere Berichtigungen an den einzelnen abweichenden Stellen angebracht werden mußten. Die Länge der Grade bestimmte ich durch Vergleichung mit einem guten Thermometer bei niedriger Temperatur, ehe die Röhre geschlossen war. Jeden Grad theilte ich an der Scale in 100 Theile und durch einen Nonius in 1000. Nun verglich ich mein Thermometer mit dem gewöhnlichen Barometer, dessen Höhe immer corrigirt wurde durch die Temperatur nach der General Roy Tafel in den Philos. Transact. LXVII. 687. Beide Instrumente stimmten sehr genau mit einander überein, nachdem ich, geleitet durch das Thermometer, an meinem Barometer zwei Fehler, die mir sonst entgangen waren, entdeckt und verbessert hatte. Ein Fehler fand sich in der ganzen Röhre von dem Gefäße bis zur Scale bei der Vergleichung des Barometers mit einem Thermometer und zwei vortrefflichen Reisebarometern von *Thoughton* und *Cary*. Der andere Fehler zeigte sich durch einen Mangel an Uebereinstimmung geringer barometrischer Höhen, während die obern gut zusammen gingen: diesen konnte ich mir nicht erklären, bis ich vermuthete, daß die größere Menge Quecksilber, die bei niedern Barometerständen aus der Röhre herab und höher in das hölzerne Gefäß, da wo es weiter wird, hinaufsteigt, eine größere Veränderung verursachen möchte. Diese Ursache der Ungenauigkeit entfernte ich dadurch, daß ich die Quecksilbermenge in dem Gefäße abänderte, und jetzt gingen die Instrumente

vollkommen gleichförmig an allen Stellen zwischen 30,68 und 28,23 Zoll Barometerhöhe. Aus den Vergleichen ergab sich, daß ein Unterschied von 19 F. entsteht bei 0,589' Unterschied am corrigirten Barometer und daß also 30,603' wirkliche Barometerhöhe gleich ist 213,367° des Thermometers, und 28,191 Barometer = 209,268 Thermometer. Beträchtlichere Unterschiede von der mittlern Höhe mögen wohl abweichende Resultate geben: hierüber habe ich aber keine Beobachtungen angestellt, da mein Barometer mit keiner Berichtigung für das Quecksilber des Gefäßes versehen ist, und dazu auch die Scale des Thermometers zu lang werden möchte.

Hinreichend durch diese Beobachtungen überzeugt von der Güte meines Instruments, bemühte ich mich, dasselbe so tragbar als möglich einzurichten, um damit solche Höhen zu messen, wozu ich es empfindlich genug fand. Ich gebe jetzt die Beschreibung meines Instruments, daß ich nach *Fahrenheit* und *Cavallo* ein thermometrisches Barometer nenne und als solches zum Gebrauch empfehle

Das Thermometer ist Taf. III. Fig. 1. abgebildet. Die Kugel A, von 1 Zoll Durchmesser, ist dick und stark geblasen aus einer Röhre von ebenfalls dickem Glase, deren Caliber etwa $\frac{1}{40}$ Zoll groß ist. Es ist besser, die Kugel besonders zu blasen aus einer starken Röhre und hernach die feine Röhre anzusetzen, als beide aus einem Stück zu arbeiten. Wesentlich ist's, der Kugel überall gehörige Stärke und gleichförmige Dicke zu geben, damit sie nicht nachgiebt. Dicht über der Kugel wird eine Erweiterung angebracht, welche möglichst genau so viel Quecksilber fassen kann, als zwischen der gewöhnlichen Tempera-

tur und dem Siedepuncte des Wassers aus der Kugel austritt. Ist sie zu eng, so zieht sich das Quecksilber zu weit in die Kugel zurück, und kann dann beim Schütteln aus seiner Lage kommen; ist sie zu groß, so bleibt ein Theil des Quecksilbers beim Erkalten darin zurück; und kann sich beim Schütteln ablösen, wodurch ebenfalls Nachtheil entsteht. Um dieses Ablösen zu verhüten, ist eine langgezogene Erweiterung der kugelförmigen Gestalt vorzuziehen. Ein Arbeiter, der an das Blasen der Thermometer gewöhnt ist, wird die Erweiterung gewifs anfangs zu weit machen, aber doch bald das richtige Verhältniß treffen. Durch einen leichten Druck auf die Röhre, während sie noch heiß ist, kann man auf der Außenseite des Glases bei C eine Verdickung anbringen, wodurch die Befestigung des Thermometers in seiner Fassung erleichtert wird.

Das Verhältniß der feinen Röhre D erhält man durch Vergleichung mit andern Thermometern, indem man sich an eine Kugel von 0,4 Zoll Durchmesser eine Röhre angesetzt denkt, deren Scale vom Frostpuncte bis zur Blutwärme etwa 4 Zoll lang ist und also etwa 16° in Einem Zolle enthält; wird diese Röhre auf eine andere Kugel von 1 Zoll Durchmesser gesetzt, so müssen ihre Grade nahe 12öllig werden. Die Länge der Röhre ist 5". Ehe man sie anschmelzt an E, wird die Kugel gefüllt; auch wird vorher das obere Ende der Röhre bei D scharf abgebrochen und darauf ein kurzes Stück einer Röhre von demselben äußern Durchmesser, aber von größerer innerer Weite gesetzt, so daß an der Spitze F eine Art von zweiter aber ganz kleiner Kugel entsteht. Eine angeblasene Kugel würde dem beabsichtigten Zwecke nicht ent-

sprechen; denn durch die scharfen Kanten dieses Endstücks soll auf der Röhre ein Kügelchen Quecksilber abgesondert und zurückgehalten werden zu einem weiterhin anzugebenden Zweck. Die Verbindung bei E muß ganz nett und ohne Blasen seyn, damit sich hier weder Quecksilber noch Luft zurückhält, auch muß man hier die Erweiterung der Röhre zu verhalten suchen; denn wenn an dieser Stelle, welche durch die Fassung vor der Einwirkung der Hitze geschützt ist, bei dem Anschmelzen nur irgend etwas bleibt, was man eine Kugel nennen könnte, so zeigt das Thermometer die Ausdehnung des Quecksilbers nicht mehr vollständig an.

Ehe F geschlossen wird, bringt man das Thermometer, welches in der Kugel und in der Erweiterung mit F zusammengekommen, ein Uebermaafs an Quecksilber enthält, in kochendes Wasser. Verlangt man nun ein Instrument zur Messung von Höhen bis zu 5000 Fufs, so läßt man das Wasser bis zu 200° erkalten; verlangt man es bis zu 10000 Fufs, so erkaltet man das Wasser zu 190° , wobei das Quecksilber aus dem Endstücke in die Röhre herabsteigt. An dem bestimmten Punkte aber gießt man schnell das übrige Quecksilber von F ab und versiegelt die Oeffnung hermetisch, während das Ganze noch heiß ist. Wenn man nun das Wasser mit dem eingetauchten Thermometer wieder aufkocht, so läßt sich das Uebermaafs des Quecksilbers, das in F heraufgestiegen ist, durch einen gelinden Seitenstoß mit dem Finger von der Röhre ablösen, und bleibt in dem Knopfe F zum fernern Gebrauch zurück.

Zur Fassung des Thermometers dient zuerst eine runde Platte GH fig. 2. von 1 Zoll Durchmesser, mit

einem fest angenieteten hohlen Halbcylinder K, von hinlänglicher Weite, um den untern erweiterten Theil der Röhre aufnehmen zu können, der festgehalten werden soll, während der obere, feine Theil der Röhre frei steht. Das Loch L umschließt genau die Röhre.

Fig. 3. ist eine zweite runde Scheibe, 1,5 Zoll im Durchmesser, mit zwei gleichen Schraubenmuttern von 1,15 Zoll Durchmesser, und mit einem Loche in der Mitte für die Röhre des Thermometers. Die Löcher der beiden Scheiben öffnen sich kegelförmig nach entgegengesetzter Richtung, damit man einen feinen Faden um die Röhre winden, und um diese umwickelte Röhre die beiden Scheiben so fest anlegen kann, daß sie nicht allein fest sitzt, sondern auch keinen Wasserdampf hindurch läßt.

Fig. 4. ist die Scale 5 Zoll lang und 0,9 breit. Zwischen den beiden Gestellen N und O ist sie auf einer Länge von 4,15 Zoll getheilt in 100, und durch den Nonius in 1000, so daß 241 Theile auf einen Zoll kommen. Dies war zufällig, und veranlaßt durch die Gänge der Schraube, deren ich mich zur Theilung bediente. Die Scale steht auf der obern Scheibe Fig. 3. innerhalb des Randes, befestigt durch eine Schraube, welche durch einen Ansatz auf der Rückseite der Scale hindurch geht. Es ist gut, ein Stück dickes Leder oder weiches Holz dazwischen zu schrauben, wenn die Festigkeit dabei nicht leidet, um die Hitze von der Scale abzuhalten.

Die Schraube, welche den Nonius trägt, bewegt sich in zwei Gestellen über der Scale und steht senkrecht über dem Mittelpuncte der beiden Scheiben Fig. 2 u. 3, wodurch der Schraubenkopf eine vortheilhaftere Lage erhält in der Kapsel beim Einpacken. Die

Röhre des Thermometers beugt sich nach ihrem Durchgange durch die Mitte der beiden Scheiben, mit einem Knie zur linken Seite, und steigt dann an einer Seite und parallel mit der Scale auf, woran sie sich nur mit der Spitze lehnt, und zwar vermittelt eines dünnen Stück's Kork, wodurch die Berührung der Scale gehindert wird.

An dem Nonius befinden sich, befestigt mit einer Schraube, zwei starke Blätter Papier, eins weiß und das andere schwarz, welche übereinander liegend in der Mitte gerade durchgeschnitten worden sind, so daß man die eine Hälfte von jedem Blatte wegnehmen konnte, und dadurch eine Linie zwischen schwarz und weiß erhielt, welche besser als irgend etwas anderes zur Bestimmung der Spitze der Quecksilbersäule dient.

Wenn ich mir ein anderes Instrument anfertigen künnte, so würde ich statt der Schraube an der Scale ein vierseitiges Stäbchen anbringen, mit einem Zeiger, der sich aus freier Hand schieben und für die kleinern Veränderungen mit einer Schraube bewegen ließe. Oder es könnte auch die ganze Scale mit ihren Bewegungen mit Röhren nach Art des Reisebarometer eingerichtet werden. Dann brauchte das Thermometer nicht gebogen zu werden, sondern könnte senkrecht stehen.

An dem Nonius hat mir Herr Cary eine Loupe von 1 Zoll Schweite angebracht, wodurch die Beobachtung erleichtert und die Parallaxe gehindert wird.

Bei dem Kochen muß die Kugel bloß den Dämpfen ausgesetzt seyn, da diese in ihrer Hitze beständiger sind als das Wasser. Mein Siedegefäß ist ein blecherner Cylinder 5,5 Zoll tief und 1,3 Zoll weit,

umgeben von einem zweiten Cylinder von 1,4 Zoll Durchmesser, um die Hitze zusammen zu halten. Nur der Boden ist einfach. An dem innern Cylinder ist ein messingener Rand angelöthet, mit einer Schraubenmutter, welche sowohl für die obere als untere Schraube der Scheibe fig. 3. paßt, so daß der Cylinder, welcher das Siedegefäß ist, wenn man ihn unter die Scheibe fig. 3. schraubt, zur Kapsel für die Scale wird, wenn er auf die obere Seite der Scheibe geschraubt wird. Der Stand des äußern Cylinders läuft kegelförmig zu, so daß er mit dem messingenen Rande des innern Gefäßes zusammengelöthet werden kann. Dicht unter dem Rande sind beide Cylinder mit einer Seitenöffnung von 0,2 Zoll Weite durchbohrt, um die Dämpfe herauszulassen, jedoch so, daß sie nicht in den ringförmigen Raum zwischen beiden Gefäßen eintreten und dort Wasser absetzen können.

Ein anderer blecherner Cylinder von 1,2 Zoll Durchmesser und 2,1 Zoll Tiefe, hat ebenfalls eine Schraubenmutter an seinem Rande, und kann als Kapsel für die Kugel auf die Unterseite der Platte 3 angeschraubt werden. Bei dem Experimentiren dient derselbe als Maas für die nöthige Menge Wasser, das in dem Siedegefäße 1,25 Zoll von der Kugel entfernt bleiben muß.

Um nun auch alles Erforderliche zum Gebrauch des Thermometers leicht tragbar zu machen, versah ich ihn mit folgenden Gestellen. Rund um das Siedegefäß und dicht unter seinem kegelförmigen Rande ist ein Ring von Messingdrath ST Fig. 5. angelöthet. Auf den kegelförmigen Rand paßt ein anderer kleiner Kegel von starkem Blech, welcher zugleich mit dem Thermometer auf das Siedegefäß angeschraubt werden

kann, oder was besser ist, man giebt diesem Blechkranze U besondere Schraubenränder, auf welchen oben das Thermometer und unten das Siedegefäß befestigt werden kann. Rund um diesen Kranz VWX ist ein Drath gelöthet, woran sieben Dräthe von 9 Zoll Länge und hinlänglicher Stärke mit Oehren befestigt sind. Diese werden um den Ring in sechs gleichen Entfernungen von einander ausgespreizt, indem 2 Dräthe nebeneinander bleiben. Durch den Ring ST werden sie auswärts gehalten. Hat man nun diese ausgespreizten Dräthe mit feiner Leinwand überzogen und unter einander verbunden, so bilden sie nicht allein ein sicheres Gestell für das Instrument, sondern auch ein kleines Zelt zur Beschützung der Lampe und des Siedegefäßes vor dem Winde. Die beiden Drathfüße, welche neben einander stehen, sind nur am Boden durch einen Haken zusammengehalten, so daß man das Zelt öffnen und nach der Lampe sehen kann, während das Instrument auf den übrigen sechs Füßen fest stehen bleibt.

Die Lampe fig. 6. ist ein cylindrisches Gefäß von 1,8 Zoll Durchmesser und 0,9 Zoll Tiefe, mit einer Röhre in der Mitte für den Docht und mit einem Deckel, worin sich 6 runde Köcher von 0,2 Durchmesser und eine größere Mittelöffnung von 0,8 Zoll Durchmesser befinden. Ueber dieser Oeffnung hängt in einer Angel eine kupferne Röhre von 0,85 Zoll Durchmesser und 1,1 Zoll Länge, zur Verzehrung des Rauchs, nach Art der Argand'schen Lampe. Ich brenne Oel, das durch Beimischung von etwas Talg zum Gerinnen gebracht ist. An der Lampe befindet sich eine Handhabe von starkem Drath X, welcher in eine Röhre YZ an der Außenseite des Siedegefäßes genau

paſat. Fig. 7. zeigt das Instrument, wie es zum Gebrauch aufgestellt ist.

Will man den Apparat einpacken, so ſichert man das Thermometer dadurch, daß man die obere und untere Kapsel aufschraubt und das Zelt in Falten zurückschlägt. Dann schiebt man zuerst die Lampe in die Büchse und darauf das Thermometer, das durch die Falten des Zeltes festgehalten wird. Es geht das Ganze in eine blecherne Büchse von 2 Zoll Weite und 10 Zoll Tiefe, und wiegt 1 Pfund $4\frac{1}{2}$ Unzen.

Bei einer Scale von 1 Zoll für den Grad blieb ich deshalb stehen, weil ich durch Versuche mit mancherlei Röhren gefunden hatte, daß man bei zu engen Röhren der Kugel nicht genug Stärke geben kann, um die Quecksilbersäule genau zur gleicher Höhe bei wiederholten Kochen zu treiben, wegen des Widerstandes der Reibung in der Röhre. Mit einer Zoll-Scale stehen die Veränderungen des Thermobarometers und des gewöhnlichen Barometers in dem Verhältnisse von 5 zu 3, und diese Empfindlichkeit ist hinreichend, um den Unterschied des Siedegrades, welcher von der Höhe eines gewöhnlichen Tisches entsteht, deutlich zu zeigen. Verlangt man mehr, so muß entweder die Röhre feiner seyn, wodurch die Genauigkeit leidet, oder die Kugel größer, was auch nicht gut angehet. Die Adhäsion an das Glas und die Friction haben hier einigen Einfluß: es muß daher aus demselben Grunde, weshalb man ein gewöhnliches Barometer vor der Beobachtung schüttelt, auch dieses Instrument während des Siedens zwei oder drei Mal von der Seite leise geklopft werden, um das Quecksilber frei zu machen. Ist dies geschehen, so wird

die Säule, sie mag steigen oder fallen, genau an der richtigen Stelle stehen bleiben.

Als ich mein Thermometer in seiner Fassung prüfte, so fand ich, daß eine Veränderung von 0,589 Barometer, welche 1° F. entsprach, gleich war 233 Theilen an meiner Scale, und $= 0,97$ Zoll, mithin würde eine Veränderung von 1 Zoll Barometer an meinem Thermobarometer eine Veränderung von 395 Theilen oder von 1,643 Zoll hervorbringen. Die ganze Scale von 1000 Theilen ist daher gleich 2,52 Zoll am Barometer, und umfaßt die Veränderungen zwischen 28,1 und 30,6 Zoll am Barometer. Da ich nun aber auch durch ein anderes auf diese Scale gesetztes Thermometer gefunden hatte, daß 1° F., oder 0,589 Barometer eine Höhe von 530 Fusa anzeigen, so rechnete ich, daß mein thermometrisches Barometer, an welchem 500 Theile unter der höchsten Spitze 29,3 am Barometer entsprechen, für die Höhen über 29,3 Zoll 500 Theile hat; und dies ist, wenn wir 233 Theile 530 Fusa gleich setzen, alles was ich in England bedarf. Daher beschränkte ich mein Thermometer auf diese Scale. Ich ließ daher anfangs alles Quecksilber aus dem Knopfe F in die Röhre treten, dehnte es darauf allmählig wieder aus und schüttelte die kleinen Quecksilberkugeln in dem Knopfe ab, bis die Säule bei dem Siedepuncte genau also stand, daß die beiden Enden der Säule genau den Barometerständen 30,6 und 28,1 entsprachen. Um die überflüssigen Quecksilberkugeln von der Spitze abschütteln zu können, muß die feine Röhre scharf abgebrochen werden; auch braucht man dann nicht zu fürchten, daß die Kügelchen wieder in die Röhre herabsteigen, es sey denn,

dafs die ganze Scale sich bis zur Spitze ausdehnt und sich mit dem Quecksilber in F verbindet.

Obgleich nun dieses Instrument nur auf die Messung geringer Höhen beschränkt zu seyn scheint, so kann man es doch leichter als man denken sollte, für die Höhen eines Mont Blanc oder Chimborazo durch eine kleine Veränderung in Stand setzen. Zu dem Ende bringt man an der niedrigsten Station des Berges das Wasser des Thermometers zum Sieden, und steckt einen kleinen hölzernen Stock in die Dampföhre, um die Hitze der Dämpfe beträchtlich zu erhöhen und dadurch etwas Quecksilber in den Knopf F hinaufzutreiben. Darauf beobachtet man genau den Siedepunct. Nun steigt man den Berg hinauf, bis der Siedepunct fast ganz am untern Ende der Scale sich befindet, was bei diesem Instrumente ohngefähr bei einer Höhe von 2200 Fufs eintreten wird. Nachdem man auf dieser Station die Beobachtung angestellt hat, erhitzt man, wie vorher, das Thermometer über den gewöhnlichen Siedepunct, um wieder etwas Quecksilber aus dem Knopfe F in die Röhre herabzuziehen, und diese dadurch ganz zu füllen. Man steigt von neuem den Berg hinan bis zur dritten Station, wo man das Verfahren wiederholt, und so fört bis zur letzten, wo man die einzeln gefundenen Höhen zusammen zählt. Doch ist hiebei noch eine Correction nöthig wegen des verschiedenen specifischen Gewichts der Luft bei den verschiedenen Temperaturen. Hiezu bedient man sich der Formel des Generals Roy *), und

*) Die hieher gehörigen Tabellen finden sich Philos. Transact. LXVII, 770 ff. und verstatten keinen Auszug. Sie

führt dazu ein besonderes Thermometer bei sich, das in den Falten des Zeltes seinen Platz finden kann.

Bis jetzt habe ich nur wenige Höhenmessungen angestellt, und zwar mit einem früher gefertigten Instrumente, das mir zerbrochen ist. Es war noch etwas empfindlicher als das eben beschriebene; denn 1° F. war gleich 552 Theilen an meiner Scale und hatte eine Länge von 2,3 Zoll. Mit diesem Instrumente maas ich die Höhe der St. Paulskirche von dem Boden bis an die vergoldete Gallerie: diese Höhe gab an dem Thermometer eine Differenz von 25½ Theilen der Scale, und eine Barometeryhöhe von 29,98. Nun verhalten sich 552 Theile : 530 Fufs :: 25½ Theile : 243,87 Fufs.

Wird zu diesen 243,87 Fufs durch die Correction wegen der Temperatur der Atmosphäre, welche 77° war

$\frac{118}{1000}$ der Höhe nach Roy's Tafel hinzugefügt, so erhalten wir 272,64 Fufs.

General Roy giebt die Höhe der Gallerie zu 281 Fufs an. Rechnen wir hiervon 4 bis 5 Fufs ab, um welche meine untere Station höher war als die seinige, so weicht meine Messung von der seinigen nur um etwa 4 Fufs ab. Noch näher kommt meine Messung der seinigen, wenn wir nach Roy 1° F. zu 535 Fufs ansetzen; denn $552 \cdot 535 = 254 : 246,1$;

und corrigirt um $\frac{118}{1000}$, ergibt sich die Höhe zu 271,1 Fufs, was um weniger als 2 Fufs abweicht.

Mit demselben Instrumente nahm ich eine andere, ebenfalls durch General Roy bestimmte Höhe. In einem Hause, dem Arsenal zu Wolwich gegenüber fand

stimmen mit de L'Isle's Angabe nahe überein. Zu vergleichen sind hiermit Spuckburgs Bemerkungen über Höhenmessungen in demselben Bande der Transact, S. 513 R.

276 Wollaston's thermometr. Barometer.

ich den Siedepunct meines Thermometers bei 86°, und auf dem nahen Hügel Shooter's-hill bei 432; die Differenz war also 437 Theile. Barometerstand 29,94. Thermometer 58°. Nun verhalten sich:

552 Theile : 530 Fufs = 432 Theile : 419,6 Fufs
und nach einer Correction von $\frac{67,5}{1000}$ erhalten wir 447,9 Fufs. General Roy fand 444 Fufs.

Wenn man mein Instrument zu wissenschaftlichen Zwecken brauchbar hält, so kann man nach Gutdünken die Länge und die Empfindlichkeit desselben ändern. Wenn die Empfindlichkeit desselben nur so gering ist, daß 1° F eine Länge von 0,589 hat, so kann man mit dem thermometrischen Barometer eine eben so große Genauigkeit als mit dem gewöhnlichen Barometer erreichen; erhöht man aber die Empfindlichkeit dieses Thermometers durch beträchtliche Verlängerung der Grade, so bleibt es noch immer weit tragbarer als das gewöhnliche Barometer, selbst wenn man die Scale des Thermometers so weit ausdehnen wollte, daß man die größten bekannten Höhen damit durch ein einziges Paar von Beobachtungen messen könnte *).

*)-In einer Nachschrift folgen noch einige mit dem Thermometer angestellte Höhenmessungen, die hier weggelassen werden.

Versuche

die

Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper näher zu bestimmen, u. s. w.

von

I. Berzelius.

(Beschluss von S. 202 d. vorig. Hefts.)

9) Versuche über die Zusammensetzung der Kieselerde.

In meinen ältern Versuchen über die Reduction dieser Erde zu einem metallartigen Körper hatte ich gefunden, daß ihr Sauerstoff beinahe die Hälfte ihres Gewichts beträgt; dies genau zu bestimmen war indess sehr schwierig. Für die damaligen Forderungen der Wissenschaft war aber auch die ganz genaue Kenntniss von keiner so großen Wichtigkeit. Allein da ich gefunden zu haben glaubte, daß die Kieselerde keine so passive Rolle spiele, wie man bisher meinte, sondern daß sie eine eigene, obgleich schwache Säure sey, deren Salze vielfältig unter einander in mehreren verschiedenen Sättigungsgraden verbunden, die feste Mas-

278 Berzelius über die Zusammensetzung

se unserer Erdkugel ausmachen, da es ferner so ziemlich erwiesen zu seyn scheint, daß sie in ihren Verbindungen mit den Basen den nämlichen Gesetzen gehorche, wie der größte Theil der übrigen Säuren; und da wir endlich darüber einig zu werden scheinen, daß die wissenschaftliche Kenntniß der Silicate die einzig wahre Basis der Oryctognosie seyn kann: so erhält die genaue Kenntniß der Zusammensetzung dieser Erde ein besonderes Interesse, und es kann kaum irgend eine Säure geben, deren Zusammensetzung genau zu kennen, von größerer Wichtigkeit wäre.

Stromeyer hatte durch seine interessanten Versuche über Silicium-Eisen zu finden geglaubt, daß der Sauerstoffgehalt der Kieselerde 55 Proc. betrage. Diese Angabe, den Berechnungen über die Zusammensetzung der Silicate zu Grunde gelegt, führte aber zu keinen übereinstimmenden Resultaten; nahm ich hingegen 50 Proc. Sauerstoff an, so stimmte es in den meisten Fällen mit dem Resultate der Analyse überein. Um für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Kieselerde genauere Data aus andern Quellen, als die Analysen der Mineralien darbieten, abzuleiten (denn diese können zu keinen genauen Resultaten führen, da die chemische Natur derselben erst durch eine vorhergehende sichere Kenntniß von der Zusammensetzung der Kieselerde auseinander gesetzt werden kann), bediente ich mich der Resultate, welche *John Davy* aus seinen Versuchen mit kieselreicher Flusssäure und ihrer Verbindung mit Ammoniak gezogen hatte. Hieraus ergab sich, daß die Sättigungscapazität der Flusssäure beinahe 79 ist, daß 100 Th. der Säure mit 159 Th. Kieselerde sich vereinigen, und daß also der Sauerstoffgehalt der Kieselerde 49,64 Procent betragen

würde *). Diese Uebereinstimmung mit meinen vorhergehenden Versuchen und mit der Berechnung der Zusammensetzung der Silicate berechnete mich die Versuche *John Davy's* für sehr genau zu halten. Aber die oben angeführten Untersuchungen über die Sättigungscapacität der Flußsäure zeigten das Gegentheil; welches eine Reihe von Versuchen über die Zusammensetzung der kieselerdehaltigen Flußsäure veranlaßte, aus denen sich ergibt, daß das von *John Davy* aufgefundenen Verhältniß 100 : 15g nicht das wahre seyn kann; ich war jedoch nicht im Stande, einigermaßen zuverlässige Resultate zu erhalten. Ich entwickelte die kieselerdehaltige Flußsäure aus einem Gemenge von einem Theil grobgestoßenen Flußspath mit 2, bis 3 Th, feingeriebenem Glas und versuchte zuerst dieselbe sowohl in gewogenen Quantitäten Wasser, als in Auflösungen von Borax aufzufangen. Im ersten Fall fiel die Quantität niedergeschlagener Kieselerde verschieden aus; wenn ungleiche Mengen Wasser angewandt wurden, weil die niedergeschlagene Kieselerde in der sauren Flüssigkeit in einem gewissen Grade auflöslich ist; und im letzteren Fall, wo kieselerdehaltiges flußsaures Gas in der Borax-Auflösung gesammelt wurde, fiel die Erde wohl meistens zu Boden, aber sie wurde während dem langwierigen Waschen augenscheinlich wieder aufgelöst, indem das Abwaschwasser beträchtlich viel aufgelöste Kieselerde enthält; ich konnte kein Mittel finden, die Kieselerde, nachdem sie sich im Waschwasser wieder aufgelöst hatte, ganz und gar von den Salzen, welche aus fluß-

*) s. d. Journ. B., XI. 2, 215 Anmerk.

saurem Natron, und einem Doppelsalz aus flusssaurem und boraxsaurem Natron bestanden, abzuschneiden. Ich versuchte die Boraxauflösung mit der Kieselerde einzutrocknen, und wieder aufzulösen, aber die Kieselerde löste sich mit auf. Das beste Mittel, die mit den Salzen zugleich auflöslich gemischene Kieselerde abzuschneiden, war kohlensaures Kali zuzusetzen, wodurch ein Flusossilicat von dem Kali niedergeschlagen wurde; allein abgesehen davon, daß dieses Salz im Wasser nicht unauflöslich ist, mithin nicht ohne großen Verlust ausgewaschen werden kann, glückte es mir überhaupt nicht, dasselbe mit der zur Bestimmung des Gehalts an Kieselerde erforderlichen Genauigkeit zu analysiren; denn ob es mir gleich gelang die kieselerdehaltige Flusssäure mit concentrirter Schwefelsäure herauszujaugen, und durch Sättigung der im Ueberschuß zugesetzten Säure mit Aetzammoniak und Abdampfen des schwefelsauren Ammoniaks neutralschwefelsaures Kali zu erhalten, aus welchem dann der Gehalt an Kali leicht berechnet werden konnte; so fand ich doch, daß die relativen Quantitäten der Flusssäure und der Kieselerde in dieser Verbindung nicht dieselben wie im kieselerdehaltigen, flusssauren Gas seyn können, weil dieses nicht das Glas angreift, da hingegen das Gas, welches die Schwefelsäure aus dem Kali-Flusossilicat herausjagt, in ein darüber gesetztes Glas tief einätzt. Da alle diese Versuche meine Erwartung getäuscht hatten, so liefs ich einige kleine mit Papier überbundene Flaschen, welche 6 bis 8 Grammen reine krystallisirte Boraxsäure enthielten, so lange noch Gas absorbirt wurde, in kieselerdehaltigem flusssauren Gas über Quecksilber stehen. Da diese vor und nach dem Versuche gewogen wurden, so erhielt ich das Gewicht

des absorbirten kieselerdehaltigen flusssäuren Gases. Hierbei geschah es, daß eine bestimmte Menge Boraxsäure unter 13 Versuchen, wovon 2 bis 3 unter derselben Glasglocke angestellt wurden, und also demselben Gas ausgesetzt waren, doch nicht zwei gleiche Quantitäten Gas aufgenommen hätte, obgleich man die Flaschen, bis keine Absorption mehr bemerkt werden konnte, im Gas stehen liefs. Die Boraxsäure blieb trocken, schwoh etwas auf; begoß man sie mit Wasser, so erwärmte sie sich sehr schwach *); alles dieses beweiset, daß sie eine Doppelverbindung aus flusssäurer Boraxsäure und flusssäurer Kieselerde mit Wasser war (welches letztere sie aus der krystallisirten Boraxsäure erhalten hatte). Warb sie hingegen eine Verbindung von flusssäurer Boraxsäure und Kieselerde gewesen, so würde sie sehr begierig Wasser aufnehmen und sich damit sehr erhitzen haben. Der erhaltenen Flüssigkeit wurde Aetzammoniak in Ueberschuß zugesetzt, wodurch noch eine Quantität Kieselerde niederfiel; die Mischung wurde eine Zeitlang digerirt und nachher geseiht. Die Kieselerde wurde genau gewaschen, aber sie löste sich während dem Waschen auf, und da ich, um zu sehen, ob sie ausgewaschen war, einige Tropfen von der durchgegangenen Flüssigkeit auf einer Glasscheibe abdampfte, blieb eine bedeutende Kruste von Kieselerde zurück, welche nachher (re-

*) In dem Msept. heifst es: Die Boraxsäure behielt sich trocken und schwoh etwas auf, schlug Wasser von sich, als sie damit übergossen wurde, und wärmte sich damit sehr schwach auf, nachdem sie davon durchdrungen war.

288 Berzelius über die Zusammensetzung

der von Wasser noch von Säuren aufgelöst werden konnte; dieses fand so lange Statt, als das Waschen dauerte. — Die in der Mischung mit den aufgelösten Salzen zurückgehaltene Kieselerde konnte ich auf keine andere Weise als durch Zusetzen eines Kali-Salzes abscheiden; allein auf diese Weise war es mir unmöglich, ihr Gewicht mit Genauigkeit zu bestimmen. Die Resultate dieser Versuche waren ebenfalls sehr verschieden, und ich erhielt auf 100 Th. Flußsäure 128 bis 147 Th. Kieselerde, je nachdem sich viel von der Erde durchs Waschen aufgelöst hatte, oder ich, um diese zu vermeiden, das Auswaschen nicht so lange fortgesetzt hatte. In drei Versuchen, welche beinahe gleiches Resultat gaben, fand ich 138 $\frac{1}{3}$, 139 und 140 $\frac{1}{3}$ Th. Kieselerde auf 100 Th. Flußsäure; allein diese Uebereinstimmung ist weder sehr nahe, noch ist überhaupt viel darauf zu bauen, und ich mußte daher, da ich durchaus nicht im Stande war, die aus ihrer Vereinigung mit Flußsäure niederschlagene Kieselerde im Wasser unauflöslich zu machen; die Hoffnung aufgeben, auf diesem Wege zur Kenntniß des Sauerstoffgehalts der Kieselerde zu gelangen.

Ich wählte hierauf die folgende Methode. Ich schmolz in einem Platintiegel 2 Grammen Thonerde; 3 Gr. Kieselerde und 15 Gr. basisch kohlensaures Kali, zog die Masse mit kochendem Wasser aus, und löste das gewaschene Residuum in Salzsäure auf. Die Auflösung war vollkommen hell und erfolgte ohne Rückstand. Sie wurde in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft, die mit Salzsäure angefeuchtete Masse blieb eine Weile stehen, wurde nachher mit Wasser verdünnt und geseiht; auf dem Filtrum blieb

Kieselerde, welche 1,385 Gr. wog. Die durchgelaufene Flüssigkeit und das Waschwasser wurden mit kohlen-saurem Ammoniak niedergeschlagen, woraus Thonerde, welche gewaschen und getrocknet 1,136 Gr. wog, erhalten wurde; diese liess nach Wiederauflösung in Salzsäure 0,004 Gr. Kieselerde unaufgelöst übrig, deren Gehalt also auf 1,389 steigt, und jener der Thonerde auf 1,132 herabsinkt. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde mit dem Waschwasser zugleich in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft und zur Verflüchtigung des salzsauren Ammoniaks erhitzt; es blieben 1,6 Gr. salzsaures Kali, welche 1,012112 Gr. Kali entsprechen, übrig. Der Sauerstoff der Thonerde ist 0,52895 und der Sauerstoff des Kali 0,17173, welche zusammen 0,70066 ausmachen *). Da die Kieselerde

*) Man findet zugleich, dass der Sauerstoff der Thonerde das Dreifache von dem des Kali ist; denn 2,7123 K = 5 = 5,1519; die kleine Abweichung muss einem kleinen Verlust im salzsauren Kali, das durch den ganzen analytischen Process gehen musste, zugeschrieben werden. Es ist also hien zwischen ihnen dasselbe Verhältniss, wie ihm Feldspath; aber die Basen nehmen hier nur 1/3 so viel Kieselerde wie im Feldspath auf, welches von dem bei ihrer Bereitung angewandten grossen Ueberschusse an Alkali herrührt. Man könnte die untersuchte Verbindung bastischen Feldspath nennen. — In einem andern Versuche mischte ich eine gesättigte Auflösung von Thonerde mit einer gesättigten Auflösung von Kieselerde, beide in Aetzkali, nahm den dabei gebildeten Niederschlag auf, und wusch ihn genau, wornach er in Salzsäure aufgelöst und analysirt wurde. Das Verhältniss zwischen Kali und Thonerde war dasselbe wie im vorhergehenden Versuche, aber sie waren mit doppelt so viel Kieselerde vermischt, d. i. die Verbindung

284 Berzelius über die Zusammensetzung

nicht zweimal so viel Sauerstoff enthalten kann, so muß sie wenigstens gleichviel enthalten; aber 138,9 : 70,066 = 120 : 50,359, welches wieder mit dem aus den directen synthetischen Versuchen abgeleiteten Sauerstoffgehalt der Kieselerde übereinstimmt. — Ich wünschte dieses Resultat durch eine einfache Analyse eines Fossils controlliren zu können, und wählte dazu Ichtyophthalm von Utö, wovon ich besonders reine und auserlesene Stücke vorrätzig hatte. Der Stein wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung eingetrocknet und die trockene Masse nachher mit Wasser übergossen, welches die Kieselerde unauflöslich zurückließ. Die Auflösung wurde mit kochsaurem Ammoniak niederschlagen, geseiht, und das Filtrat, zum Abscheiden der flüchtigen Salze, bis zur Trockne abgedampft und geglüht. Ich erhielt aus 2 Grammen 1,058 Gr. Kieselerde, 0,894 Gr. kohlen-sauren Kalk und 0,1665 Gr. salzsaures Kali, und außerdem 0,37 Gr. Wasser. In einer besondern Abhandlung werde ich über das Speciell der Analyse, nähere Auskunft geben. Hier hatte ich also, mit Ausschluss des Wassers, 52,9 Procent Kieselerde, 25,207 Th. Kalkerde und 5,266 Th. Kali erhalten. Der Sauerstoff der Kalkerde ist 7,08 und

hatte mit dem Leuzit, dieselbe Zusammensetzung. Ich führe nicht die einzelnen Umstände der Analyse an, weil sie nicht mit der nöthigen Sorgfalt angeestellt wurde, welche erforderlich gewesen wäre, um sie der Berechnung über die Zusammensetzung der Kieselerde zu Grunde legen zu können. Ich bin übrigens überzeugt, daß viele fossil vorkommende Verbindungen auf eine mit dem vorhergehenden Versuch gleichförmige Weise durch Kunst hervorgebracht werden können.

der des Kali 0,8926. Aus älteren Analysen, besonders aus den von *Gehlen* und *Gmelin* angestellten, weiß man, daß das Kali in dieser Steinart mit doppelt so viel Kieselerde gegen den Kalk vereinigt ist, und daß also der Sauerstoff des Kali in der Berechnung verdoppelt werden muß; aber $0,8926 \times 2 = 1,7852$, welches zu 7,080 addirt 8,8652 giebt. 52,9 Th. Kieselerde enthalten, nach dem obigen Versuche, 26,65 Th. Sauerstoff und $8,8652 \times 3 = 26,5966$. Diese Uebereinstimmung scheint, also anzuzeigen, daß der hier bestimmte Sauerstoffgehalt in der Kieselerde nicht mehr vom wahren Verhältnisse abweichen kann, als es innerhalb der Gränze unvermeidlicher Beobachtungsfehler liegt. Die Kieselerde besteht dann aus:

Nach dem 1ten Versuche. Nach dem 2ten Vers.

Silicium	49,641.	49,716.
Sauerstoff	50,359.	50,284.

Das Mittel von beiden ist 50,3 Proc. Sauerstoffgehalt.

10) Versuche über die Zusammensetzung der Rhodium-Oxyde und ihrer Verhältnisse zu den Säuren.

Während meines Aufenthalts in London im Sommer 1812, erhielt ich vom Dr. *Wollaston* eine Quantität Rhodium, die er aus dem Platin-Sand ausgezogen hatte und von deren Reinheit er mich versicherte. Zu einer Reihe von Versuchen über die Mischungsverhältnisse seiner Oxyde war diese Quantität mehr als hinreichend. Um den Sauerstoffgehalt kennen zu lernen, löste ich eine Portion des rothen Doppelsalzes aus Salzsäure, Natron und Rhodiumoxyd auf, vermeng-

zu es mit einer abgewogenen Quantität Quecksilber, in der Hoffnung das Metall durch das Quecksilber reduciren und daraus berechnen zu können, wie viel es während der Reduction an Sauerstoff verloren hatte, dies wollte mir aber nicht gelingen. Nach einer Digestion von ein paar Tagen fand ich, daß das Quecksilber sehr wenig Rhodium enthielt, aber es war mit einem schwarzgrauen Pulver bedeckt, welches saures Quecksilberoxydul und eine unauflösliche schwarzbraune Verbindung von oxydirtem Rhodium und Salzsäure war, von der ich weiterhin handeln werde. — Hierauf versuchte ich pulverisirtes Rhodium mit Schwefel zu verbinden, aber der Schwefel destillirte, noch ehe er die Temperatur erreichte, wobei sich das Rhodium mit dem Schwefel verbindet ab, und nachher als bloß Schwefeldampf in dem Retortenbauche übrig war, und das Metall die gehörige Temperatur erreicht hatte, entzündete es sich und brannte eine Weile im Schwefeldampf, wurde aber davon bei weitem nicht gesättigt. Es wollte auch nicht gelingen, Rhodium durch Säuren zu oxydiren. Ich digerirte drei ganze Tage dieses zum feinsten Staub geriebene Metall mit concentrirtem Königswasser; die Säuren destillirten ab, aber das Metall wurde nicht angegriffen, und da die zuletzt zugegossene Säure, nach der Digestion einiger Stunden, abgegossen und abgedampft wurde, so erhielt sie nach einiger Zeit eine schwache rosenrothe Farbe, aber nach dem Eintrocknen liefs sie beinahe gar keinen Rückstand übrig. Rhodium ist also, für sich allein, im Königswasser unauflöslich, und bei seiner Auflösung wird erfordert, daß es mit einem Metall, mit dessen Oxyd es ein Doppelsalz geben kann, vereinigt ist. So fand *Wollaston*, daß es mit Gold oder Silber

zusammengeschmolzen, nicht aufgelöst wird, aber daß solches geschieht, wenn es mit Wisfmuth oder Kupfer legirt ist.

Da ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte, daß Chrom gar nicht im Königswasser aufgelöst wird, daß es hingegen durch Mitwirkung der Alkalien, mit denen es einer höheren Temperatur ausgesetzt werden kann, oxydirt wird: so vermengte ich das Rhodiumpulver mit Aetzkali und ein wenig Salpeter, und erhitze die Gemenge in einem Platinatiegel. In dem Augenblick als die Masse zu glühen anfang, entstand darin ein starkes Aufbrausen und das Metallpulver, welches auf dem Boden im geschmolzenen Alkali lag, schwoh zu einer voluminösen, bräunlichen, flockigen Masse auf. Nach Abkühlung des Tiegels wurde die Masse mit Wasser übergossen, welches das Alkali auszog und einen pulverförmigen flohfarbenen Körper zurückließ, der braunem Bleihyperoxyd sehr ähnelte. Er wurde, bis die durchgelaufene Flüssigkeit kein Alkali mehr auszog, mit Wasser gewaschen. Sowohl die Lauge, als das Abwaschwasser wurde mit Salzsäure gesättigt und mit Schwefelwasserstoffgas geprüft, aber es fand sich, daß beide nichts aufgelöst hatten. Das erhaltene Oxyd war, sowohl in kaltem als in kochendem Wasser unauflöslich. Mit Salzsäure übergossen, entwickelte es oxydirt salzsaures Gas und wurde in ein ebenfalls unauflösliches Pulver; von einer in's gelbbraune spielenden Farbe, verwandelt.

Um das erhaltene Oxyd zu analysiren, erhitze ich es in einem Platinatiegel über einer Weingeistlampe, damit alle Feuchtigkeit entfernt wurde, nachher wog ich ihn. 1,48 Gr. dieses so getrockneten Oxyds wurden mit Salzsäure behandelt, welche mit Aufbrau-

268. Berzelius über die Zusammensetzung

sen oxydirt salzsaures Gas daraus entwickelt. Die Flüssigkeit wurde von dem unauflösten Antheil abgetrennt, bis zur Trockne abgedampft; die trockene Masse wog 0,37 Grammen. Die wässrige Auflösung derselben hatte einen Stich ins Gelbe von einer Spur aufgelösten Rhodiumsalzes angenommen. Die Flüssigkeit gab einen reichlichen Niederschlag durch Weinstensäure, der weinsteinsaures Kali war. Das in der Salzsäure unauflöliche Pulver wog nach dem Trocknen 1,433 Gr. — 1,27 Gr.; davon wurden in einem gewogenen Platintiegel über der Flamme einer Weingeistlampe getrocknet, wobei zwar die Hitze die des kochenden Wassers bedeutend überstieg, aber doch bei weitem nicht bis zum Glühen kam. Das Pulver verlor 0,014 Gr. am Gewicht, welches aufs Ganze 0,0158 Gr. ausmacht. Die rückständigen 1,256 Gr. wurden in einem Platintiegel, eine Stunde lang einem strengen mit Blasebälgen unterhaltenem Feuer ausgesetzt, wornach das Rhodium reducirt und zu einer grauen, dem reducirten Platin ähnelnden Metallmasse, welche 0,97 Gr. wog, zusammengeschrumpft gefunden wurde. Der Tiegel, welcher von Zeit zu Zeit aus dem Feuer genommen wurde, um nachzusehen, ob die Reducion vollendet war, stieß Dämpfe von oxydirt salzsaurem Gas aus.

Um die Richtigkeit dieses Resultats zu kontrolliren, wurde der Versuch mit noch 1 Gramm des unauflölichen salzsauren Salzes, wiederholt, wobei 0,773 Gr. Rhodium in metallischer Form erhalten wurden, aber da $125,6 : 97 = 100 : 77,23$ so stimmen diese Versuche so genau wie möglich überein. Es ist leicht einzusehen, daß das hier analysirte Salz eine niedrigere Oxydationsstufe des Rhodium enthalten haben

müsse, als die ist, welche durch Verbrennen mit Alkali erhalten wird; wir werden also dieses Salz salzsaures Rhodiumoxydul nennen. Da die entwichene Salzsäure und der Sauerstoff in demselben Verhältnisse zu einander stehen müssen, wie in der oxydirten Salzsäure: so waren in den verlorenen 22,77 Th., 5,144 Theile Sauerstoff, und 17,626 Th. Salzsäure enthalten. Das Salz bestand, also aus:

Salzsäure		17,626
Rhodiumoxydul	[Sauerstoff 5,144 Metall 77,235]	82,374

und das Rhodiumoxydul muß mithin aus:

Rhodium	93,756	—	100,00
Sauerstoff	6,244	—	6,66 bestehen.

Aber wir wollen die Untersuchung der Zusammensetzung des durch Verbrennen mit Kali erhaltenen Oxyds fortsetzen. Es hatten 1,433 Gr. salzsaures Rhodiumoxydul 0,0158 Feuchtigkeit enthalten, also 1,4172 Gr. trockenes Salz gegeben. Darin finden sich, nach den so eben angeführten Bestimmungen, 109,5 Th. Metall mit 7,3 Th. Sauerstoff zu Oxydul vereinigt. Wir haben weiter davon 0,37 Gr. salzsaures Kali, (durch eine Spur salzsaures Rhodiumoxyd, welches wir nicht in die Rechnung mit aufnehmen, verunreinigt) welche 0,234 Gr. Kali gleich kommen, erhalten. Werden nun zu 1,168 Gr. Rhodiumoxydul 0,234 Gr. addirt, so erhält man 1,402 Gr. — Von den angewandten 1,48 Gr. sind also 0,078 Gr., welche mit der Salzsäure in der Form von oxydirt salzsaurem Gas weggegangen, verloren worden. Werden nun diese Resultate mit einander verglichen, so findet man, daß der Sauerstoff im Oxydul 7,3 ist, dasjenige, welches mit der Salzsäure fortgegangen (ein unvermeidlicher Verlust mit

290 Berzelius über die Zusammensetzung

einbegriffen), ist 7,8; man kann also als angemacht annehmen, daß das mit Kali erhaltene Oxyd, zwei Mal so viel Sauerstoff wie das Oxydul enthält, und ist also aus

Rhodium 11,85 — 100.

Sauerstoff 68,25 — 13,32, zusammengesetzt.

Im angeführten Versuche war das Rhodiumoxyd mit 0,234 Th. Kali verbunden, dessen Sauerstoff 0,0396 und also, mit weniger Abweichung, die Hälfte des Sauerstoffs im Oxydul ist; denn $0,0396 \times 2 = 0,0792$ oder $1/4$ des Sauerstoffs im Oxyd.

Dr. *Wollaston* hat uns das Rhodium in einem Verbindungszustande und in einem Oxydationsgrade kennen gelehrt, in welchen das reine Metall für sich allein nicht gebracht werden kann, und der zuletzt unter allen entdeckt worden seyn würde, wenn das Rhodium nicht in seinem fossilen Zustande mit andern Metallen vereinigt vorgekommen wäre. Diese Verbindung ist das rothe Doppelsalz, dessen Oxyd die Eigenschaft hat, mit den Säuren zu unauflöslichen und rothgefärbten Salzen vereinigt zu werden. — Ich schlug eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Aetzkali nieder. Der gesammelte Niederschlag bestand aus zwei verschiedenen Schichten. Die obere war roth, Eisenoxyd ähnelnd, voluminös, flockig und leicht; die andere hingegen gelb, schwer und dünn. Ich schied so viel von der oberen ab, als ohne mit der unteren vermenget zu werden, möglich war. Die untere war ein basisches Doppelsalz aus Salzsäure, Rhodiumoxyd und Alkali, wahrscheinlich Natron. Das Oxydhydrat schrumpfte während dem Trocknen zusammen, und wurde dunkler von Farbe. Es wurde zum Pulver gerieben, und bei $+ 36^{\circ}$ einige Stunden lang

getrocknet. Ich brachte nachher eine gewogene Quantität davon in eine kleine Retorte, in der Absicht, durch eine gelinde Hitze das Wasser, und nachher bei einer höheren Temperatur seinen Sauerstoffgehalt auszujaßen, um jedes für sich allein wiegen zu können. Zuerst ging ein reines geschmackloses Wasser über, aber nachher als die Hitze am Boden der Retorte etwas zu stark wurde, entzündete sich das Oxyd plötzlich, zerfiel unter Bewegung zu einem schwarzen Pulver, und stieß Sauerstoffgas aus. Das zurückbleibende dunkle Pulver wog 74 Proc.; das gemeinschaftliche Gewicht des Sauerstoffs und des Wassers beträgt also 26 Proc. Das erhaltene schwarze Pulver war, obgleich es einen gewissen Glanz hatte, nicht zu Metall, sondern bloß zu Oxydul reducirt, und als es, mit einem Tropfen eines fetten Oels vermenget, erhitzt wurde, erfolgte die Reduction mit einem schwachen Detoniren, und das Pulver erhielt die hellere Farbe des reducirten Metalls. Da ich von dem Oxyde des rothen Salzes nichts weiter hatte, als was zu diesem Versuche angewandt wurde, so habe ich ihn nicht wiederholen können. Dieser Mangel muß daher durch eine Muthmaßung ergänzt werden. Dieses Oxyd wird wahrscheinlich, da es mehr Sauerstoff enthält, als das, welches man durch Glühen mit Kali erhält, $1\frac{1}{2}$ mal so viel als dieses, oder welches dasselbe ist, 3 mal so viel als das Oxydul enthalten; ziehen wir dann 9,3 Th. Sauerstoff vom gemeinschaftlichen Gewicht des Wassers und des Sauerstoffs ab, so bleiben 16,7 Th. für's Wasser übrig. Diese enthalten 14,7 Th. Sauerstoff und der Sauerstoffgehalt des mit dem Wasser vereinigten Oxyds war 14. Hieraus scheint also zu folgen, daß der Sauerstoff des Wassers und der des

292 Berzelius über die Zusammensetzung

Oxyds im Oxyhydrat; gleich sind; und daß 100 Th. Rhodium, um dieses Oxyd zu bilden, sich mit drei Mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul, d. i. mit 19,98 oder in runden Zahlen mit 20 Th. Sauerstoff verbinden; es enthält also 16,256 Proc.

Das Rhodium hat demnach drei Oxyde, zu deren Benennung die in der Nomenclatur angenommene Namen nicht hinreichen. Ich werde mich deshalb hier der lateinischen bedienen und das erste Oxydum rhodosum, das zweite Oxydum rhodeum, und das dritte Oxydum rhodicum nennen; dadurch werden die gewöhnlichen Endigungen ium und osum für die Oxyde, welche mit den Säuren Salze bilden können; beibehalten, und die Endigung eum bezeichnet den mittelsten Grad, welcher sich nicht mit den Säuren; aber mit den Basen verbinden kann. Ich will ihre Eigenschaften und die Art, auf welche sie erhalten werden, näher beschreiben.

1) Man erhält das *Oxydum rhodosum* am leichtesten; wenn Rhodium zu feinem Pulver gestossen, einer Glühungslitze, welche doch nicht höher als zum Braunglühen gehen darf, ausgesetzt wird. Das Metall wird dunkel und in ein schwarzes Pulver, welches leichter als das Metall zu zerreiben ist, verwandelt. Unter dem Polierstahl nimmt es nicht das geringste Zeichen von Metallglanz an. Mit einem brennbaren Körper vermengt, detonirt es schwach und das Metall wird reducirt, aber es oxydirt sich wieder, wenn es im Feuer stehen bleibt. Das auf diese Art erhaltene Rhodiumoxydul kann nicht mit Säuren direct verbunden werden, sondern sie müssen gerade im Entstehungs-Augenblick auf dasselbe einwirken, wenn sie sich damit vereinigen sollen.

2) *Oxydum rhodetum* wird erhalten, wenn Rhodium mit Aetzkali geglüht wird, besonders wenn dieses ein wenig Salpeter enthält. Das Alkali und der Salpeter werden im Wasser aufgelöst, wobei das Oxyd, mit dem Kali in einen unauf löslichen Körper verwandelt, zurückbleibt; es ist aber bisweilen mit noch nicht oxydirten Theilen des Metalls, von welchen es indessen leicht durch Schlämmen mit Wasser zu befreien ist, vermengt. Das Oxyd wird von Kali durch Digestion mit Salpetersäure befreit, welche das Alkali auszieht und das Oxyd in der Form eines dunklen flohfarbenen Pulvers zurückläßt. Salzsäure zerlegt dieses Oxyd, nimmt ihm die Hälfte seines Sauerstoffs und verwandelt sich damit in oxydirte Salzsäure, während ein anderer Theil, mit dem neugebildeten Oxydul, unauf lösliches Rhodiumoxydul giebt. *Oxydum rhodeum* läßt sich nicht mit Säuren, aber wohl mit Alkalien, Erdarten und vermuthlich ebenfalls mit Metalloxyden, vereinigen. Wird das Rhodium mit einem Gemenge aus Kali und Kalkerde geglüht, so enthält das ausgelaugte Oxyd Kalkerde, und wenn das Kali Thonerde enthielt, oder wenn der Versuch in einem thönernen Tiegel angestellt wurde, so enthält es auch Thonerde; mithin hat dieses Oxyd die Charaktere einer schwachen Säure.

3) *Oxydum rhodicum* erhält man auf dem nassen Wege, wenn Rhodium in Gesellschaft mit einem anderen Metalle, in Königswasser aufgelöst wird; es macht die Basis des rothen Doppelsalzes aus, und läßt sich aus dieser Verbindung durch Aetzkali oder Natron abscheiden. Es wird dann in der Form eines Hydrats erhalten, und ähnelt so sehr dem mit Aetzammoniak niedergeschlagenen Hydrat des Eisenoxyds,

294 Berzelius über die Zusammensetzung

dafs es sehr schwer davon unterschieden werden kann. Es schrumpft im Trocknen zusammen, und wird schwarz und hart. In einer höheren Temperatur verliert es sein Wasser, und bei einer Temperatur, welche dem Glühen nahe kommt, giebt es $\frac{2}{3}$ seines Sauerstoffs unter einer gelinden Feuererscheinung, wobei es Oxydul zurückläßt, von sich.

Diese Eigenschaft des Rhodiums zwischen zwei Oxydationsstufen, welche Salzbasen sind, ein Oxyd, welches mehr Eigenschaften einer Säure als einer Salzbasis hat, zu geben, ist sehr bemerkenswerth, aber sie scheint nicht dem Rhodium allein zuzukommen. Ich habe in einer älteren Abhandlung *) gezeigt, dafs das Gold zwei salzbare Oxyde hat, in welchen der Sauerstoff wie 1 : 3 sich verhält, und ich habe zugleich wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs das Gold eine zwischen diesen liegende Oxydationsstufe hat, welche sich mit Basen leichter als mit Säuren vereinigt, und welche daher noch nicht in isolirter Form hat dargestellt werden können. Dieses Oxyd, welches dann in Uebereinstimmung mit dem gleichartigen Rhodiumoxyd, Oxydum aureum genannt werden mufs, ist wahrscheinlich dasjenige, welches man in dem Purpur Cassii, in dem von Goldoxyd rothgefärbten Glase und in den rothen Verbindungen, welche das Gold mit verschiedenen thierischen Stoffen giebt, findet. Nachdem meine Versuche über das Rhodium bekannt geworden waren, hat *Vauquelin* gefunden, dafs das Iridium 3 Oxyde giebt, wovon das mittlere oder das blaue, durch Glühen mit Alkali erhalten

*) d. J. B. VII. S. 43 fg.

wird, welches sich von den übrigen durch seine große Verwandtschaft zu Alkalien, Erdarten und andern Metalloxyden, auszeichnet. Neulich hat *Edmund Davy* die rothe halb krystallinische Masse, die man bei der Behandlung der Platina mit einem Gemenge aus Aetzkali und Salpeter erhält, untersucht und darin ein Platinoxyd gefunden, welches, wenn seine Versuche richtig sind, $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als das Platinoxydul enthält, und also zwischen diesem und dem Oxyd liegt. Es scheint also diesen Metallen gemein zu seyn, zwischen zwei Oxyden, welche Salzbasen sind, ein Oxyd, welches mehr die Charaktere einer Säure als einer Base hat, zu bilden, für welche Oxydationsstufe ich die Endigung eum vorgeschlagen habe; es ist also wahrscheinlich, daß es ein Oxydum aureum, platineum, irideum giebt. Hier trifft überdies dasselbe ein, was wir bei der Salzsäure gesehen haben, daß nämlich die erste Oxydationsstufe eine Säure ist, nachher zwei Oxydationsstufen folgen, welche nicht Säuren; sondern Superoxyde sind, und wieder neue Oxydationsstufen folgen, welche die Eigenschaften von Säuren wieder erhalten. Ich habe angeführt, daß das Rhodiumoxyd (*O. rhodicum*), als es durch Hitze zu Oxydul reducirt wurde, und seinen überschüssigen Sauerstoff abgab, Feuer zu fangen schien. Dieses Phänomen scheint ganz von derselben Ursache als die Explosion des salzsauren Superoxydgases (*Euchlorine*) in dem Augenblick, als es ins Superoxydul verwandelt, und Sauerstoff abgeschieden wird, herzuführen; die ganze Quantität des Sauerstoffs in dem auf nassem Wege gebildeten Oxydum rhodicum ist nämlich mit dem Metall weniger innig, als der Sauerstoff in den Oxyden, welche auf dem trockenen

Wege gebildet werden, vereinigt, wodurch bei einer höheren Temperatur diese, innigere Verbindung mit einem Theil des Sauerstoffs eintritt, wobei Feuer hervorbricht und der überschüssige Sauerstoff Gasform annimmt. Nur auf diese Art kann man den Grund, warum das Oxydum rhodium durch die Salzsäure zu Oxydum rhodosum verwandelt wird, während oxydirt salzsaures Gas sich entwickelt, einsehen; statt dessen würde man aus dem, was wir sonst von den Gesetzen der Verwandtschaft wissen, erwarten, daß das Oxyd sich in Oxydum rhodosum und Oxydum rhodium theilen, und dabei die eigenthümlichen Salze dieser Oxyde hervorbringen sollte; dieses wäre um so mehr zu erwarten, weil das Oxydum rhodium nicht von der Salzsäure zersetzt wird. Wenn hingegen dem gemäß, was ich schon angeführt habe, der Sauerstoff im Oxydum rhodosum auf dem trockenen Wege mit dem Metall inniger vereinigt ist, so ist es einleuchtend, daß durch die Wirkung der Säure, solche Verbindungen, wenn diese größere Innigkeit beibehalten wird, vorzugsweise gebildet werden müssen, und solche sind bekanntlich sowohl das Rhodiumoxydul, als das Superoxydul der Säure, d. h. das oxydirt salzsaure Gas.

Von den Salzen der Rhodiumoxyde habe ich folgende zu untersuchen Gelegenheit gehabt: *Salzsaures Rhodiumoxydul* wird erhalten, wenn man Oxydum rhodium mit Salzsäure behandelt, wodurch sich ein im Wasser unauflösliches umbräufarbiges Pulver bildet, welches salzsaures Platinaoxydul ähnelt. Es löset sich in Salzsäure, in einer gewissen Quantität, auf, und giebt der Säure eine schwache Rosenfarbe. Ammoniak schlägt es daraus unverändert nieder; der Nie-

derschlag ist zuerst grau, wird aber nachher, wenn es sich gesammelt hat, braun. Mit Königswasser behandelt verändert es sich auch dann nicht, wenn Kochsalz, welches durch Bildung eines Doppelsalzes seine höhere Oxydation würde befördern können, zugesetzt wird. Es wird auch nicht von Aetzkali zerlegt, und hält ein gelindes Glühen aus, ohne daß das Metall reducirt wird. Man erhält *schwefelsaures Rhodiumoxydul*, wenn Schwefelrhodium geröstet, oder wenn schwefelsaures Rhodiumoxyd geglühet wird, wobei schwefelige Säure und Sauerstoffgas sich entwickeln und ein schwarzes Pulver übrig bleibt. Es ist sowohl im Wasser als in Säuren unauflöslich. Aetzkali zieht daraus einen Theil der Säure aus. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd* wird erhalten, wenn eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen wird; (die Fällung muß warm geschehen, weil sonst ein Theil des Rhodiumoxyds in der Auflösung zurückbleibt). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser genau ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet. Während dem Trocknen wird er sauer, aber weniger als der Niederschlag, welchen man auf gleiche Art aus dem Platinasalze erhält. Er ist jetzt Schwefelrhodium, und wird in concentrirter rauchender Salpetersäure aufgelöst, wodurch er in schwefelsaures Rhodiumoxyd verwandelt wird. Bei dieser Auflösung bleibt ein Theil des eingebrachten Pulvers unauflöslich; dieses ist jedoch durch die Säure oxydirt, und es fehlt bloß Wasser, um es aufzulösen. Wenn man die braune saure Flüssigkeit abgießt und Wasser zusetzt, so giebt es eine rothe Auflösung. Wird die saure Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, so bleibt

298 Berzelius über die Zusammensetzung

das schwefelsaure Salz in der Form eines schwarzen Pulvers, welches an der Luft zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zerfließt, übrig. Wird diese mit Wasser verdünnt, so erhält die Auflösung einen Stich in's Braungelbe. Wird das von Säureüberschuss befreiete Salz abgedampft, so trocknet es zu einer syrupählichen, dunkelbraunen Masse ein, welche weiter erhitzt, ihr Wasser unter Aufblähen von sich giebt, und eine aufgeschwollene, schwammige, blafs gelbe Masse bleibt zurück. Mit Wasser übergossen scheint sie anfangs unauflöslich, aber allmählich wird sie vollkommen aufgelöst. An der Luft fängt sie bald zu zerfließen an. Eine Auflösung von schwefelsaurem Rhodiumoxyd, mit Aetzkali vermengt, giebt einen schmutzgelben Niederschlag, welcher ein basisches Doppelsalz zu seyn scheint. *Salzsaures Rhodiumoxyd* ist schon durch die Versuche des Dr. *Wollaston* bekannt. Ich füge nur noch hinzu, daß es durch Wärme schwerer als *salzsaures Platinoxyd* zersetzt wird. Es giebt dabei wasserhaltige *Salzsäure* und *Sauerstoffgas* von sich und hinterläßt *salzsaures Rhodiumoxydul*. Es ist ein sehr sonderbarer Umstand, daß, wenn *salzsaures Rhodiumoxyd* mit *salzsaurem Natron* vermengt wird, zwischen ihnen gar keine Verbindung statt findet; die Auflösung wird nicht roth, sondern behält ihre braungelbe oder gelbbraune Farbe. Durch Abdampfen schießt das *Kochsalz* für sich allein an, und das *Rhodiumsalz* bleibt in der Flüssigkeit zurück. Werden beide zur Trockne abgedampft, und wird die Masse erhitzt, so zersetzt sich das *salzsaure Rhodiumoxyd*, giebt *salzsaures Rhodiumoxydul*, und das Wasser giebt daraus farbenloses *salzsaures Natron*. Das *Doppelsalz* hält hingegen einen bedeutend höheren

Grad von Wärme aus, bevor es sich zu zersetzen anfängt, es giebt dabei metallisches Rhodium, und der Rückstand enthält unzersetztes Doppelsalz, welches eine rothe Auflösung giebt, ohne salzsaures Rhodiumoxydul zu hinterlassen. Daraus ersieht man, daß die Verbindung dieser beiden Salze zu einem Doppelsalze nicht durch eine bloße Vermischung in derselben Flüssigkeit erfolgt, sondern daß ein besonderer Umstand, welcher noch nicht recht aufgeklärt ist, dazu erfordert wird.

A. F. Mornay, Esq.
über die
Entdeckung
einer
Gediegeneisenmasse
in
Brasilien,
nebst
Versuchen und Bemerkungen
von
W. H. Wollaston.
Aus dem Englischen *) vom
Prof. Meinecke.

Im Jahre 1784 fand ein Brasilianer, Namens *Bernardino da Mota Bodelho*, bei dem Hüten seiner Heerde

*) An account of the discovery of a mass of native iron, by A. F. Mornay, with experiments and observations by W. H. Wollaston. London 1816, aus den *Philosophical Transactions* 1816. besonders abgedruckt.

Entdeckung einer Gediogeneisenmasse. 301

eine Masse, die sich ihm von den übrigen Steinblöcken der Gegend unterschied, und machte dem Gouverneur der Provinz *Bahia* davon Anzeige. Dieser befahl dem Vorsteher des nächsten, fünfzig Leguas davon entfernten Dorfes hinzugehen und die Sache zu untersuchen. Er that es und erzählte wunderbare Dinge von der Masse, die er bald Eisen, bald Stein nannte, und wovon er zu verstehen gab, daß sie Gold und Silber enthielte. Der Gouverneur befahl ihm daher, sie nach *Bahia* zu bringen. Der Mann kehrt zurück zu dem Orte, räumt rings um den Block die Erde weg, um vier starke Hebebäume ansetzen zu können und bringt es mit Hülfe von dreißig Mann nach vieler Anstrengung dahin, ihn auf eine Seite zu wälzen. Er bemerkt, daß der Grund, worauf er gelegen, aus derselben schuppigen Substanz, welche sich an der Grundfläche der Masse befanden, bestanden habe und achtzehn Zoll dick gewesen sey.

Ende 1785 begiebt er sich wieder dahin mit einem besonders dazu gebauten Rollwagen, worauf der Block nach dreitägiger Arbeit glücklich hinaufgehoben wird. Seine Leute mußten aber darauf wieder abgehen, da das Wasser in dem nächsten Bache salzig und nicht trinkbar war. Sie kehrten jedoch wieder zurück und setzten den Wagen durch 20 Paar Ochsen in Bewegung, brachten ihn aber nur etwa hundert Yards weit, worauf er in dem Bette des erwähnten Salzbaches *Bendego* an einer hervorragenden Spitze stecken blieb, und verlassen wurde.

Hier fand *Mornay* (nach 25 Jahren am 17. Jan. 1811. die Masse noch auf dem Wagen liegend in dem Bache, der damals ausgetrocknet war.

Die Masse ist auf Tafel II. genau gezeichnet. Sie

502 Mornay und Wollaston über die

ist ohngefähr 7 Fuß lang, 4 Fuß breit und 2 Fuß hoch, ohne ihr Fußgestell, welches etwa 6 Zoll hoch ist. Nach Abrechnung der daran befindlichen Höhlungen mag ihr Inhalt etwa 28 Kubikfuß, und den Kubikfuß zu 500 Pfund gerechnet, ihr Gewicht 14000 Pfund betragen.

Ihre Farbe ist vollkommen kastanienbraun. Sie ist glatt oben und an den Seiten, aber unterwärts mit einem schuppigen, rostfarbigen Ueberzuge, der an den Fingern abfärbt, bedeckt. Diese Schuppen sind sehr spröde und am frischen Bruche schwarz und glänzend, wie einige Magneteisensteine.

Die glatte Oberfläche ist nicht eben, sondern voll Kerben, die den Eindrücken eines breiten stumpfen Hammers gleichen.

Es befinden sich daran verschiedene Höhlungen vom Durchmesser einer zwölfpfündigen Kanonenkugel bis zu dem einer Flintenkugel. Die kleinern sind verhältnißmäßig tiefer als die größern. Sie enthalten alle dieselbe Substanz, die an der untern großen Vertiefung der Masse festsißt, einige derselben zugleich Stücke eines quarzartigen Gesteins, die man zerschlagen mußte, wenn man sie aus den Höhlungen herausziehen wollte.

Die braune Farbe der Oberfläche entsteht durch einen sehr dünnen Ueberzug von Rost, denn ein leichtes Schaben mit dem Messer giebt einen glänzend weißen metallischen Strich. Mit dem Stahle geschlagen giebt die Masse häufige Funken.

Mit einem Kiesel im Finstern gerieben verbreitet sie ein schönes Licht.

Der Block ist magnetisch und hat deutlich bestimmte Pole, deren Lage in der Zeichnung angege-

Entdeckung einer Gediogeneisenmasse. 303

ben ist. An der kürzern Spitze ist der Nordpol nicht so deutlich bestimmt als an der längern desselben Endes.

Der Nordpol liegt jetzt nahe ONO; er war nach NNO gerichtet, als die Masse sich noch auf ihrer ersten Stelle befand, wie *La Mota Botelho* versichert.

Der Nordpol befindet sich am stärkern Ende, welches auch am tiefsten in dem Boden lag.

Kein Theil der Masse zieht Eisenfeile an, selbst nicht wenn sie glänzend gefeilt ist.

Nur mit größter Mühe konnten durch Hammer und Meißel kleine Stücke abgetrennt werden. An keinem dieser Stücke findet man magnetische Pole. Das Innere der Masse zeigt eine ausgezeichnet krystalinische Textur.

Eine glasartige Substanz, die man sonst wohl häufig an Meteorsteinen gefunden hat, bemerkt man nicht an dieser Masse.

Eine vorläufige Untersuchung mittelst einiger Reagentien liefs auf einen Nickelgehalt dieses Eisens schließen.

An dem Orte, wo der Block zuerst gefunden worden, zeigte sich nach Wegräumung des drei Fuß hohen Kieises ein völlig ebner und horizontaler Boden, and keinesweges, wie man erwartete, eine Hervorragung, worauf die untere hohle Seite des Blocks gepast hätte. Auch nachdem man auf dieser Stelle übers Kreuz zwei Gräben, den einen gegen drei Yards und den andern gegen zwei Yards lang fortgeführt hatte, fand man den Boden vollkommen flach, bis auf eine zerbröckelte Stelle, die bei dem gewaltsamen Losreisen der Masse entstanden war; auch fand man keine Gränze des festen Bodens. Der Boden war ein zusam-

304 Mornay und Wollaston über die

menhängendes Lager, von 1 Fuß Mächtigkeit an der Stelle, wo der Block gelegen hatte, und von 3 Zoll am Ende des längern Grabens. Unter dem Lager findet sich derselbe Kies wieder, der darüber liegt. Dieses Lager ist ein Eisenerz, welches, vorläufigen Untersuchungen zu Folge, nickelhaltig ist, und an mehreren Orten der Provinz vorkommt.

Die Kieschicht unter demselben liegt zehn bis funfzehn Fuß hoch über Granit, welcher das Grundgebirge dieser Gegend bildet.

Der Fundert der Eisenmasse liegt ohngefähr 10° 20' südlicher Breite, und 33' 15" westlich von Bahia.

Versuche und Bemerkungen über die brasilianische Eisenmasse von Wollaston.

Das Stück der brasilianischen Eisenmasse, womit Herr Mornay mich zu Versuchen versah, zeigte ausser den Spuren des Hammers an seinen Ablösungen auch noch andere Flächen, welche nicht allein ein krystallinisches Gefüge, sondern auch die bestimmten Gestalten, worin die Masse zu zerbrechen geneigt ist, deutlich erkennen lassen. Diese sind das regelmässige Octaëder und Tetraëder, oder das aus diesen beiden zusammengesetzte Rhomboid.

An meinem Exemplare schienen die krystallinischen Flächen durch einen Oxydationsproceß, der in die Masse nach der Richtung ihrer Blätter bis zu einer beträchtlichen Tiefe eingedrungen ist, gebildet zu seyn; aber an dem Stücke, welches die geologische Societät besitzt, und woran die glänzenden Flächen durch das gewaltsame Abtrennen von der Hauptmasse

Entdeckung einer Gediogeneisenmasse. 305

entstanden sind, zeigen sich eben solche Ablösungen, als an dem Bruche octaëdrischer Krystalle gefunden werden, und die mehreren natürlichen Gediegenmetallen eigenthümlich sind.

Aus den magnetischen Eigenschaften der Bruchstücke können wir auf die der Masse schließen; denn wenn letztere, nach Herrn *Mornay's* Beobachtungen, Anzeigen eines N und S Pols giebt, so ist dies ohnstreitig nur Folge ihrer Lage zum magnetischen Meridian. Nun aber zeigen die Bruchstücke nicht im geringsten magnetische Anziehungskraft und eben so wenig für sich Polarität, aber sie nehmen, eben so wie andere Stücke weiches Eisen, sogleich Polarität an, wenn man sie in gewisse Lage zu der magnetischen Achse der Erde bringt. Wird ein länglichtes Stück senkrecht gehalten, und mithin unter einem Winkel von weniger als 20° in den magnetischen Nordpol eingetaucht, so bekommt dieses N, und stößt den NPol einer horizontal hangenden Magneten ab. Aber diese Kraft wird augenblicklich umgekehrt, sobald man das Stück umdreht. Hierdurch wird der scheinbare Widerspruch zwischen der beobachteten Polarität der ganzen Masse und der vermeinten Abwesenheit derselben an den Bruchstücken völlig gehoben.

Ogleich schon Herr *Mornay* mit Recht vermuthet, daß dieses Eisen von den in andern Gegenden der Erde gefundenen nicht verschieden seyn möge, und er aus seinen Versuchen auf einen Nickelgehalt desselben schließt, so blieb doch noch zu wünschen übrig, dies genau auszumitteln, und zugleich die Menge zu bestimmen, in welcher jener wesentliche Bestandtheil meteorischer Körper hier vorkommt. Ich

glaube, daß mein Verfahren die Anwesenheit des Nickels im Eisen zu erkennen, neu ist und schon wegen der äusserst geringen, zur Untersuchung erforderlichen Menge Eisen beschrieben zu werden verdient.

Ich feilte von meinem Exemplare so viel ab, als ich zu meinem Zwecke nöthig erachtete (wozu 1/100 Gran hinreichend war), lösete dies in einem Tropfen Salpetersäure auf, und dunstete die Auflösung zur Trockne ab. Ein oder zwei Tropfen Ammoniak wurden dem trocknen Rückstande zugesetzt und damit erwärmt, um, wenn Nickel darin enthalten war, dasselbe aufzulösen. Der durchsichtige Theil der Flüssigkeit wurde dann mit der Spitze eines Glasstäbchens etwas entfernt von dem zurückbleibenden Eisenoxyde, und zugesetztes blausaures Eisenkali verrieth nun sogleich die Anwesenheit des Nickels durch Erscheinung einer milchigen Wolke, welche nicht eintrat bei einer ähnlichen Menge gemeinen Eisens, die gleichzeitig auf dieselbe Weise behandelt wurde.

Zur Bestimmung der Menge des Nickels bediente ich mich eines andern Verfahrens. Ein Stück Eisen 50 Gran schwer löste ich in Königswasser auf und dunstete die Auflösung zur Trockne ab. Darauf wurde Ammoniak zugesetzt und die Auflösung von neuem zur Trockne abgedunstet, um das Eisenoxyd zu verdichten und es dann leichter von dem auflöselichen Antheile trennen zu können. Ein neuer Zusatz von Ammoniak löste nun das Nickel leicht auf und die Auflösung erschien, nachdem sie filtrirt worden, mit tiefblauer Farbe.

Hierauf setzte ich eine kleine Menge Schwefelsäure zu und verdunstete die Auflösung nicht allein wieder bis zur Trockne, sondern erhöhte auch die

Hitze hinlänglich, um sowohl das Uebermaß an Ammoniak, als auch das salzsaure und schwefelsaure Ammoniak fortzutreiben. Als Rückstand blieb schwefelsaures Nickel, welches darauf wieder im Wasser aufgelöst und zur Krystallisation gebracht 8,6 Gr. wog. Davon nun vorher durch einen ausdrücklich hiezu veranstalteten Versuch gefunden hatte, daß 10 Gr. Nickel 44 Gr. Schwefelnickelsalz geben, so schloß ich, daß 8,6 dieses Salzes 1,95 Gr. metallischen Nickels entsprechen, und demnach dieses Gedieneisen nahe 4 Procent Nickel enthält.

Auf ähnliche Weise wurden 23 Gr. des schuppigen Eisenoxydes, welches Hr. *Mornay* an der Lagerstätte der Eisenmasse gefunden hatte, zerlegt. Ich erhielt 3,1 Gr. Schwefelnickelsalz, welche 0,705 Gr. Nickel entsprechen, und in dem Oxyde nur 3,06 Proc. Nickel anzeigen. Aber wenn wir das Gewicht berechnen, welches 100 Theile der metallischen Mischung bei der Oxydation annehmen, so finden wir eine solche Uebereinstimmung beider Versuche, daß man leicht diesen Untersuchungen mehr Genauigkeit zutrauen könnte, als sie in der That verdienen. Denn

96 Theile Eisen verbinden sich
 mit 28 — Sauerstoff zu schwarzem Oxyd,
 und 4 — Nickel nehmen auf
 etwa 1, 1 Sauerstoff,

so daß 129, 4 Theile des Ueberzuges nur 4 Theile metallisches Nickel, und 100 Th. nur 3,1 enthalten, was genau mit dem Resultate des Versuchs übereinstimmt.

Aus der Anwesenheit des Nickels können wir schliessen, daß diese Eisenmasse mit den anderwärts entdeckten ähnlichen Körpern einen gleichen meteori-

U n t e r s u c h u n g

eines

neuen, in den unreinen Arten des zu
Fahlun bereiteten Schwefels

gefundenen

M i n e r a l - K ö r p e r s

von

I a c. B e r z e l i u s.

Aus dem Schwedischen übersetzt von

Carl Palmstedt.

1) Die Fabrication des Schwefels zu Fahlun; Erscheinungen, welche sich bei der Anwendung dieses Schwefels zu Schwefelsäure zeigen.

Der Schwefel wird in Fahlun aus Schwefelkies bereitet, welcher auf mehreren Stellen in der Kupfergrube in bedeutender Menge gefunden wird. Dieser Kies enthält oft Einmengungen von Bleiglanz und Zinkblende, und ist im Allgemeinen ziemlich unrein. Der Kies wird in eigene, lange, liegende Röstöfen auf ein

paar Schichten von trockenem Brennholz gelegt. Diese Oefen werden obenauf mit lockerer Erde und verwittertem Kies bedeckt, und der Rauch wird davon durch lange liegende Kanäle geleitet, welche in der Nähe des Ofens von Mauerwerk, aber weiterhin von Holz gemacht sind. Das Holz wird von unten angezündet, wobei der Kies leicht in Brand kommt; die Hitze vom unteren brennenden Kieslager verflüchtigt den Ueberschuß von Schwefel in dem zunächst darüber liegenden. Der Schwefel folgt dann dem in die Höhe steigenden schwefeligsauren Gas, und legt sich in der Form eines feinen Staubes in den hölzernen Kanälen an. Dieses Schwefelmehl wird mit Wasser gewaschen, geschmolzen, darauf in eiserne Gefäße gelegt und endlich destillirt. Der umgeschmolzene Schwefel giebt eine sehr unreine, grünlichgraue Masse, welche sich im Bruch ungleichartig und etwas strahlig zeigt. Der im Winter fabricirte Schwefel wird nicht vor dem Umschmelzen gewaschen, sondern er wird mit der sauren Feuchtigkeit geschmolzen. Wenn man die zerbrochenen Stücke davon liegen läßt, dringt aus diesen nach einigen Tagen eine sehr saure Flüssigkeit heraus, welche die Bruchflächen in der Form kleiner Tropfen bedeckt. Diese Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, Arseniksäure, schwefelsaures Eisentoxyd und schwefelsaures Zinnoxyd.

Wenn Schwefelsäure aus diesem gereinigten Schwefel durch Verbrennung in der Bleikammer bereitet wird, setzt der Dampf des brennenden Schwefels eine röthliche pulverförmige Masse ab, welche sich auf den Boden der Bleikammer legt. Schon vor mehreren Jahren wurde dieser Umstand bei der Fabrik von Schwefelsäure zu Gripsholm von dem Anleger der-

selben, Hrn. M. *Bjuggren*, bemerkt. Diese Masse zeigt sich im Gegentheil nicht, wenn anderer Schwefel dazu angewandt wird; der Herr *Bjuggren* vermied daher den Gebrauch des Fahluner Schwefels, als er von einem Chemiker erfahren hatte, daß diese Materie Arsenik enthalten möge.

Nachdem ich in der Gesellschaft der Hrn. Gottlieb *Gahn* und H. P. *Eggertz* an dieser Fabrik ein Theilnehmer wurde, war der Fahluner Schwefel immer angewandt worden, und da der gebildete Schlamm, beim Abzapfen der Säure aus der Bleikammer, auf dem Boden bleibt, so hatte er sich zu einer Höhe von beinahe einer Linie gesammelt; worin jedoch der Schwefelschlamm, welcher durchs Verbrennen anderen Schwefels sich während mehreren Jahren abgesetzt hatte, mit einbegriffen war. Der hier zur Bereitung der Schwefelsäure angewandte Proceß weicht vom gewöhnlichen darin ab, daß man, anstatt den Schwefel mit Salpeter zu vermengen, flache gläserne Gefäße mit Salpetersäure auf dem Boden der Bleikammer einsetzt, deren Zersetzung durch schwefeligsaures Gas das Salpetergas hergiebt, welches zur Bildung der Schwefelsäure unentbehrlich ist. Diese Modification in der Zubereitungsart wurde vom Professor der Technologie, G. M. *Schwarz*, erfunden, als nach Verkleinerung des Volumens der Bleikammer, die gewöhnliche Zubereitungsart nicht gelingen wollte. Sie ist gewiß weniger einträglich als die gewöhnliche, und dies in dem Grade, daß die Fabrik zu *Gripsholm* mit ausländischer Schwefelsäure nicht gleichen Preis würde halten können, wenn die zusammengeketteten Fabrikationen anderer Producte nicht in den Arbeitskosten eine bedeutende Ersparung bewirkten. Diese Methode giebt im

Gegentheil ein reineres Produkt; denn da auf gewöhnliche Art zubereitete Schwefelsäure 5 bis 6 Proc. saures schwefelsaures Kali und schwefelsaures Bleioxyd enthält, so enthält diese nur 1 höchstens 2 Procent schwefelsaures Bleioxyd.

Während jeder Brennung, welche ungefähr 14 Tage dauert, und wobei gegen 500 Pfund Schwefel verbrannt worden, sammelt sich auf dem Boden der gläsernen Gefäße ein bisweilen rothes und bisweilen dunkelbraunes Pulver, welches unsere Aufmerksamkeit erregte und zu einer näheren Untersuchung veranlaßte. Die Salpetersäure war ganz und gar zerlegt, und zu Schwefelsäure von 1,5 eigenthüml. Gewicht, welche einen geringen Geruch nach schwefeliger Säure hatte, umgebildet. Der aus allen gläsernen Gefäßen gesammelte Bodensatz machte nicht $\frac{1}{4}$ Loth aus. Beim Prüfen vor dem Löthrohr entzündete er sich, und brannte mit blauer Flamme und Geruch nach schwefeligsauerm Gas, wornach eine graue, schlackige Masse übrig blieb, die beim Anblasen einen Rettiggeruch ausstiefs, welcher dem, der nach *Klaproth* von glühendem Tellur ausgestossen wird, ähnelte, und endlich blieb ein Bleikorn übrig. Die gesammelte Masse wurde im Königswasser aufgelöst, wobei eine Portion Schwefel unauflöslich blieb. Sie wurde nun niedergeschlagen mit kaustischem Ammoniak, dasselbe in sehr geringem Ueberschuß beigesetzt, wovon Telluroxyd nicht in merklicher Menge aufgelöst wird. Der Niederschlag war weiß, stiefs im Brennen vor dem Löthrohre Tellurgeruch aus und hinterließ ein Bleikorn. Die Quantität des erhaltenen Niederschlages war zu gering, um daraus etwas Tellurium abzuscheiden zu können, und wegen seines Rettiggeruchs

nahmen wir an, daß er tellursaures Bleioxyd war. Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde zur Trockniss abgedampft, wobei was übrig blieb detonirte und verflog, ohne anderen Rückstand, als einige dunkle Flecken auf dem Platinatiegel, worin der Versuch angestellt wurde.

- 2) Nähere Untersuchung des Stoffes, welcher in jenem Schwefelschlamm das Entstehen des Rettigeruchs verursacht, und von der Art, ihn in isolirter Form darzustellen.

Da es mich interessirte mit Gewisheit zu wissen, ob dieser rothe Schlamm wirklich eine so seltene Materie als Tellurium enthielt, liefs ich ein größeres Quantum von der auf dem Boden der Kammer befindlichen Masse einsammeln, welche jedoch diese Materie in weit geringerer Menge enthielt. Sie wurde auf gleiche Art, wie die in den gläsernen Gefäßen gesammelte, mit Königswasser extrahirt, die Flüssigkeit wurde mit kaustischem Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag aufs Filtrum genommen und getrocknet. Er wurde jetzt mit Kalium vermischt und zum Erhitzen gebracht, wobei Feuer entstand, Die Masse ward mit Wasser übergossen, welches davon eine schwache bierrothe Farbe annahm; diese war der weinrothen, welche das Tellurium giebt, ungleich. Er bekleidete sich nicht mit einem solchen silberglänzenden Häutchen, als das Hydrotellurkali, sondern fing nach einigen Stunden zu opalisiren an; dieses vermehrte sich durch Zusatz von Salpetersäure, welche nach 24 Stun-

den einen rothen Bodensatz abgeschieden hatte. Der Niederschlag gab einen sehr starken Rettiggeruch, wenn das Filtrum, worauf er gesammelt gewesen war, in der Lichtflamme gebrannt wurde, welche davon in der Kante eine azurblaue Farbe erhielt. Eine Portion metallisches Tellurium, aus der Verbindung mit Wasserstoff niedergeschlagen, auf gleiche Art behandelt, hatte eine graue Farbe, gab der Kante der Flamme eine grünliche Farbe, und gab auch dann keinen Geruch von Rettig, wenn es in größerer Menge gebrannt wurde. Einige Versuche mit dem nämlichen Tellurium, das ich zu meinen Versuchen über die Verbindungen dieses Metalls mit Sauerstoff und Wasserstoff angewandt hatte (kongl. Wetenskaps Acad. Handlingar 1815. S. 173) zeigten, daß dieses Metall, in gereinigtem Zustande, vor dem Löthrohr keinen Rettiggeruch hervorbringt, und daß sein Oxyd, ohne daß ein solches verspürt werden kann, reducirt wird. Die einzige Art, auf welche ich das Tellurium dahinbringen konnte, den Rettiggeruch zu geben, war, wenn ich eine Portion davon in eine an einem Ende zugeblasene gläserne Röhre, deren anderes Ende mit dem Finger zugemacht war, einlegte, wornach das Glas, worin das Metall lag, so lange erhitzt wurde, bis es erweicht war, und das gasförmige Metall ein Loch darin gemacht hatte. Es gab dann in der Oeffnung eine kleine blaue Flamme und hatte ganz denselben Geruch, wie der vorher angeführte rothe Körper.

Diese Versuche scheinen zu erkennen zu geben, daß der letztere nicht Tellurium seyn konnte, und daß dieser Geruch des Tellurs vielleicht von einer Verunreinigung mit jener rothen Materie herrühren dürfte, wovon es durch die möglicherweise ganz gleichartigen

Verhältnisse zu chemischen Reagentien, nicht hatte befreit werden können.

Da der Niederschlag, welcher beim Extrahiren des rothen Schwefels mit Königswasser und durch die Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak erhalten wird, der Menge des nach dem Augenmaße verschwundenen Schwefels gar nicht entsprach, so dampfte ich die neutralisirte Flüssigkeit in einer gläsernen Retorte ab. Das übergehende Liquidum war zuerst nur Wasser; nachher als die Masse einzutrocknen anfangte, ging viel von einem nach Rettig riechenden Gas, welches weder von Wasser, noch von kaustischen Alkalien absorbirt wurde, obgleich die Liquida, wodurch es geleitet wurde, davon Geruch erhielten. Das Gas verhielt sich übrigens wie Stickgas. In die Vorlage ging ein gelbes Wasser über, welches stark nach schwefeliger Säure roch, und ein dunkelbraunes Pulver mit eingemischt enthielt. Im Halse und im Gewölbe der Retorte hatte sich eine dunkle Salzmasse sublimirt, und auf dem Boden blieb eine geringe Quantität eines Salzes übrig, welches, wenn es noch warm war, eine gelbe Farbe hatte, aber bei dem Abkühlen weiß wurde.

Das überdestillirte Wasser wurde zum Kochen erhitzt, um das schwefeligsaurer Gas herauszujagen. Es trübte sich dabei, eine braune Masse setzte sich zu Boden, und der Geruch verschwand. Die sublimirte dunkle Salzmasse ließe eine Portion derselben Materie unaufgelöst, und verhielt sich übrigens wie ein Gemeng aus salzsaurem und schwefeligsaurer Ammoniak.

Die in der Retorte übrig gebliebene Salzmasse löste sich zum großen Theil im Wasser auf; es ließe

ein Gemeng von schwefelsaurem Zinnoxid und schwefelsaurem Bleioxid unauflöst. Das aufgelöste enthielt außer schwefelsaurem Kali (man hatte zur Sättigung der freien Säure eine Portion Kali mit dem Ammoniak angewandt); schwefelsaures Eisenoxd und Kupferoxd. Die braune Materie, welche sich beim Zerlegen der Ammoniaksalze abgeschieden hatte, wurde jetzt der Gegenstand der Untersuchung, und es fand sich durch die Versuche, welche in der Folge beschrieben werden sollen, daß sie ein eigener, bisher unbekannter, verbrennlicher Mineralkörper war, den ich, um seine mit denen des Tellurs verwandten Eigenschaften zu bezeichnen, Selenium, von *Σελήνη*. Mond, genannt habe. Er liegt übrigens in dieser Hinsicht in der Mitte zwischen Schwefel und Tellurium, und hat beinahe mehr von den Charakteren des Schwefels, als von denen des Tellurs.

Ich liefs nun alles, was bei der Schwefelsäure-Fabrik auf dem Boden der Bleikammer gesammelt war, auflesen, um von dieser Materie eine hinreichende Quantität zu einer mehr ausführlichen Untersuchung zu erhalten. Das ganze gesammelte Quantum betrug ungefähr 4 Pfund. Es war eine pulverförmige, blafsrothfarbige Masse, mit fremden Unreinigkeiten, als kleinen Antheilen Holz, Schwefeltropfen u. s. w. sehr vermenget. Sie wurde mit einem Gemische von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Salzsäure übergossen, so daß die Masse die Consistenz eines dünnen Breis erhielt. Darnach wurde ein wenig Salzsäure zugesetzt, um alle Auflösung von Blei zu hindern, und die Mischung wurde unter oft wiederholtem Umrühren, 24 Stunden lang digerirt. Die rothe Farbe war jetzt verschwunden und der Schwefel schmu-

ziggrün geworden; aber man konnte kein Verringern seines Volums bemerken. Die saure Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, abgeseiht und das unaufgelöste aufs Filtrum genommen, wo es, so lange das Durchgehende gelbe Farbe und sauren Geschmack hatte, gewaschen wurde. Die Flüssigkeit war dunkelgelb. Ich leitete dadurch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis das die Flüssigkeit vom Gas vollends gesättigt war. Es entstand daraus ein gelber Niederschlag, welcher gegen Ende der Fällung eine schmutziggelbe Farbe erhielt. Die Flüssigkeit wurde abgeseiht. Es fand sich, daß sie außer einer Unze freier Säure, schwefelsaure Salze von Eisen, Zink und Kalkerde enthält. Sie wurde weggegossen.

a) Der wohl gewaschene Niederschlag wurde wieder im Königswasser aufgelöst. Die Auflösung geschah im Anfange leicht, aber sie ging nachher schwerer von statten, und der endlich rückständige Schwefel schien deutlich unrein.

b) Die erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit Vorsicht abgegossen und mit Wasser vermischt, wobei ein reichlicher Niederschlag entstand. So lange das Liquidum sich trübte, wurde Wasser zugesetzt und das Klare abgeseiht. Als der Niederschlag nach dem Trocknen vor dem Löthrohr behandelt wurde, gab er erst einen starken Rettiggeruch, und nachher wurde er durch Zusatz von Natron und ein wenig Borax zu einem kleinen Metallkorn reducirt, welches alle Eigenschaften von Zinn hatte; es wurde z. B. von Salpetersäure angefressen, wurde in Salzsäure mit Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst u. s. w. — Der gesammelte getrocknete Niederschlag wurde in eine kleine gläserne Retorte eingelegt, und bis zum

Glühen erhitzt. Dabei sublimirte sich im Halse der Retorte eine weiße strahlige Masse, und das in der Retorte rückständige Zinnoxid hatte die Eigenschaft, vor dem Löthrohr einen Röttiggeruch zu geben, verloren. Das Sublimirte war im Wasser leicht auflöslich, und hatte einen reinen sauren Geschmack. Es war eine eigene Säure mit Selenium als Radical, welche wir weiterhin werden kennen lernen.

c) Die mit Wasser gefällte Flüssigkeit wurde mit salzsaurem Baryt, so lang er etwas niederschlug, vermischt; sie wurde nachher geseiht, und das Wasser so lang abgedampft, bis die Masse nach Salzsäure zu riechen anfing. Dann wurde sie in eine Retorte gegossen und zur Trockne abdestillirt. Bei einer noch höheren Temperatur sublimirte sich die trockene Masse in glänzenden, weißen, bisweilen einzölligen, schmalen, vierseitigen Nadeln und auf dem Boden blieb eine geringe weiße, hier und da rothe Masse übrig.

d) Der Sublimat wurde für sich herausgenommen. Es hatte einen starken sauren und nachher metallischen Geschmack. Da ich es im Anfang als ein saures salpetersaures oder salzsaures Salz ansah, mengte ich eine Portion davon mit Zinkspänen, und erhitzte das Gemenge in einem Destillationsapparat, wobei das Selenium, ohne Zeichen einer Entwicklung nitrosen Gases, oder sonst etwas luftförmigen, in wiederhergestellter Form sublimirt wurde. Die mit Wasser behandelte Masse gab diesem nicht die Eigenschaft, von salpetersaurem Silberoxyd getrübt zu werden, welches, wenn die saure Materie Salzsäure enthalten hätte, geschehen wäre. Sie war also eine eigene Säure, aus Sauerstoff und Selenium bestehend. Da die vom Zinn-

Niederschlag sublimirte Säure rein sauer schmeckte, und die auf die andere Art erhaltene einen herben metallischen Nachgeschmack hatte, mischte ich die Säure bis zur Sättigung mit kaustischem Ammoniak, wovon sie sich nicht bedeutend trübte, und sie behielt den metallischen Geschmack. Als die Säure mit kohlen-saurem Natron gesättigt wurde, verhielt es sich eben so, aber als ich die Säure mit kaustischem Kali, bis die Flüssigkeit alkalisch reagierte, vermengte, so erhielt ich einen sehr reichlichen, schweren, citronengelben Niederschlag. Die geseihte Salzauflösung hatte noch einen gelinden metallischen Nachgeschmack behalten.

e) Der gelbe Niederschlag war auch nach dem Trocknen gelb. Er verflog vor dem Löthrohr. Er wurde jetzt in einen kleinen Destillationsapparat eingelegt und zur Glühung erhitzt, wobei er zuerst Wasser gab, und nachher, bei einer höheren Temperatur, wurde metallisches Quecksilber überdestillirt. Ein wenig Zinnoxid blieb in der Retorte übrig. Die mit Kali gesättigte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, und bei voller Glühungshitze in einer Retorte destillirt, wobei noch etwas Quecksilber erhalten wurde.

f) Das in der Retorte übrig gebliebene Salz war geschmolzen. Es war übrigens weiß. Die Retorte wurde in Stücken geschlagen; die Salzmasse wurde zum Pulver gerieben, mit gleichem Volumen pulverisirten Salmiaks vermengt und in einer Retorte erhitzt, bis das sich ein Theil des Salmiaks sublimirt hatte. Dabei entwickelte sich Ammoniak, Stickstoffgas und Wasser, weil diese Portion Ammoniak die Selensäure zersetzte; Selenium blieb im Salzpulver reducirt, und

mit der Salzmasse vermengt übrig, und man erhielt es abgeschieden, wenn das Salz im Wasser aufgelöst wurde. Das erhaltene Selenium bildete ein dunkelbraunes, grobes Pulver. Es wurde getrocknet, in eine kleine gläserne Retorte gelegt und überdestillirt, wobei es in einer gesammelten Masse erhalten wurde.

g) Die in (e) erhaltene weisse, hier und da rothe Masse bestand hauptsächlich aus selensaurer Baryterde, welche zum Theil mit Wasser ausgezogen werden konnte, aus selensaurem Zinnoxyd, selensaurem Kupferoxyd und arseniksaurem Baryte, welcher letztere aus der Entwicklung von Arsenikdämpfen erkannt wurde, als man sie vor dem Löthrohr behandelte.

Diesen Versuchen nach wird Selenium also in der schwefelhaltigen Masse von nicht weniger als 7 andern Metallen begleitet, nämlich: Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei.

Diese etwas umständliche Methode das Selenium rein auszuscheiden, habe ich nachher zu verkürzen gelernt; aber ich habe sie beschrieben, so wie sie, um das zu den folgenden Versuchen angewandte Selenium zu erhalten, ausgeführt wurde, weil man durch diese Operationsmethode gewiß seyn kann, daß Schwefel, Arsenik und Quecksilber gehörig abgeschieden worden sind; der erstere durch das Barytsalz, wodurch die Schwefelsäure sogleich abgeschieden wurde, während die Arseniksäure in der Destillation zurückblieb, und das letztere durch Niederschlagung mit Kali und Glühen des selensauren Kali.

Die kürzere Methode besteht darin, daß Selenium sowohl vom Schwefel als vom Quecksilber befreit wird, wenn man selensaures Kali mit einer hinreichen-

den Menge Salmiak vermengt und in einer Retorte erhitzt. Die Schwefelsäure, welche sich dann mit dem Kali verbindet, wird nicht zersetzt, und das Quecksilberoxyd giebt mit der Salzsäure und dem Ammoniak ein unlösliches Doppelsalz. Der Gehalt von Zinn bleibt im Gegentheil in der Form von Zinnoxid mit Selenium mechanisch vermengt, zurück; das letztere kann jedoch davon abdestillirt werden. Wird aber schwefelsäurehaltige Selensäure mit kaustischem Ammoniak gesättigt und das Salz, ohne Zusatz eines feuerfesten Alkali erhitzt, so erhält man ein mit Schwefel bedeutend verunreinigtes Selenium.

Eine andere Verkürzung im Proceß, welche eigentlich eine Ersparung von Säuren ist, besteht darin, daß, nachdem man mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen hat, die Destillation in einer gläsernen Retorte gemacht wird. Dabei geht zuerst viel Schwefelwasserstoff über, nachher kommt Schwefel, welcher Selenium hält, sodann kommt Schwefel-Selenium, welches eine bleigraue Farbe hat, und zuletzt, wenn die Retortenkugel im vollen Glühen ist, steigt ein krystallinischer Sublimat in die Höhe, welcher meistens Selenquecksilber ist; es hat also das Ansehen, als ob der Schwefel aus seiner Verbindung mit Quecksilber vom Selenium ausgejagt würde. In der Retorte bleiben Schwefelkupfer und Schwefelzinn zurück.

Ehe ich die Methode, Selenium aus dem selensauren Kali mit Salmiak zu reduciren, gefunden hatte, löste ich es im Wasser auf, setzte Salzsäure dazu, und schlug das Selenium auf ein Stück darsin gelegtem Eisen oder Zink nieder; aber diese Methode geht langsamer, kostet mehr, und giebt kein so reines Product.

ich habe sie also nachher gänzlich verworfen. Jetzt komme ich zu einer näheren Beschreibung des Seleniums.

3) Selenium für sich allein, in reducirter Form.

Wenn Selenium nach vorhergegangener Destillation gestedt, nimmt es eine spiegelnde Oberfläche, von dunkler ins Rothbraune fallender Farbe, mit vollem Metallglanz an, welcher dem eines polirten Blutsteins ganz ähnlich ist. Es ist im Bruche schaalig, glasartig, von bleigrauer Farbe und ganz metallisch glänzend. Wenn man geschmolzenes Selenium sehr langsam kalt werden lässt, so wird seine Oberfläche tneben, körnig, bleigrau und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück eines Kobalt-Regulus. Umschmelzen und schnelles Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt ihm die zuerst angeführten äußeren Charaktere. — Selenium ist wenig geneigt krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Selenwasserstoffammoniak langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein metallisches Häutchen, dessen obere Seite glatt und hell bleigrau, die untere aber dunkelgrau und glimmerartig aussieht. Unter zusammengesetztem Vergrößerungsglase zeigen beide eine krystallinische Textur, welche auf der obern Seite verworren ist, aber auf der untern Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinklige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben oder Parallelepipeden aussehen. Sogar im Selenwasserstoffammoniak schieft das Selenium, während

das Salz in Berührung mit der Luft zersetzt wird, auf den Seiten des Glases an, und die Krystalle bilden eine deutliche Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden; eine näher bestimmbare Form derselben habe ich aber nicht wahrnehmen können.

Die Farbe dieses Körpers ist sehr abwechselnd, Ich habe angeführt, daß sie auf der schleunig gestehenden Oberfläche dunkel, ins Braune spielend, und auf der Bruchfläche grau ist. Aus einer verdünnten Auflösung entweder mit Zink oder mit schwefeliger Säure, kalt niedergeschlagen, ist er zinnberroth, und wird der rothe Niederschlag gekocht, so erhält er eine schwarze Farbe, während daß er sich zusammenbackt und schwer wird. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure im Wasser in einem gläsernen halbgefüllten Gefäße mit schwefeligsäurem Gas, oder mit schwefeligsäurem Ammoniak vermischt, und an einem vom Tageslicht erhellten Orte gestellt wird: so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit durch die reducirende Wirkung des Gases, mit einem glänzenden Häutchen, welches nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas aufgenommen und getrocknet, so ähnelt es einer bloßen Vergoldung, der, welche man von einem angebrachten Blatte unächten Goldes erhalten würde, vergleichbar.

Wird Selenium zu Pulver gerieben, so wird dieses dunkelroth, aber es backt hier und da leicht zusammen, nimmt da durchs Reiben des Pistills Politur an, und wird grau, so wie es beim Pulverisiren von Wismuth und Antimon geschieht. In dünnen Lagen ist Selenium durchsichtig, von einer schönen und dunkeln rubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme

weich; ist bei + 100 halbfließend, und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. Es erhält sich während des Abkühlens lange weich, und kann dann wie Siegelack in langen, schmalen; im bedeutenden Grade biegsamen Fäden ausgezogen werden; diese Fäden, wenn sie etwas breit und zugleich dünn ausgezogen werden, zeigen die Durchsichtigkeit am besten. Der Faden ist im zurückprallenden Lichte grau und metallisch glänzend, und ist hingegen im Durchsehen klar rubinroth.

Wenn Selenium in einem Destillationsapparat bis nah ans Glühen erhitzt wird, so kommt es ins Kochen und wird zu einem Gas von dunkelgelber Farbe, welche jedoch heller als die des Schwefelgases, aber dunkeler als die des Superoxyduls der Salzsäure ist. Das Gas wird im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen condensirt; diese fließen zusammen ganz so, wie es beim Destilliren des Quecksilbers geschieht.

Erhitzt man Selenium in der offenen Luft oder in weiten Gefäßen, wo das Selengas von der von außen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in der Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine der Schwefelblüthe analoge Masse. Bevor diese Masse sich absetzt, hat sie das Ansehen eines rothen Rauchs, welcher keinen besondern Geruch hervorbringt. Der Rettigeruch bricht nicht eher hervor, als wenn die Hitze so hoch geht, daß Oxydation Statt findet.

Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten, und es in der Flamme eines Lichts ein paar Linien davon schmelzen, ohne ein Erhitzen zu fühlen. — Es leitet auch nicht die Electricität. Als ich ein Stück Selenium, einen Zoll

lang und eine Linie breit, so gegen den Conductor einer Electricir-Maschine hielt, daß es mit dem Conductor in Berührung kam, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein mit einer Kugel von Messing versehener Ableiter gegen ihn geführt wurde. Electriche Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit einem langen Zischen aufgeladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Seleniums gab, so schlug der Funken immer diesen kürzeren Weg ein, wenn der Abstand auch unbedeutend kürzer war. Es schien also nicht das electriche Ausladen zu erleichtern, daß der Schlag über seine Oberfläche ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. a. der Fall ist. Ich habe hingegen durch Reiben des Seleniums keine so deutlichen Spuren von Electricität entdecken können, daß es zu den idioelectriche Körpern gerechnet werden könnte.

Selenium ist nicht hart, wird vom Messer geritzt; ist spröde wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Ich fand sein eigenthümliches Gewicht in mehreren ungleichen Wägungen 4,3 bis 4,32. Dieses ist übrigens schwer mit Genauigkeit zu bestimmen, weil Selenium so leicht inwendig Blasen enthalten kann. Langsamkeit beim Abkühlen und Körnigkeit im Bruch verändern nicht das eigenthümliche Gewicht.

4) Selenium und Sauerstoff.

Selenium hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen werden zu können, so verfliegt es ohne oxydirt zu werden; aber wird es

Von der Flamme getroffen, so giebt es ihrer Kante eine schöne und reine azurblaue Farbe, und Selenium verfliegt mit einem starken Geruch nach Rettig, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas von verfaulten Kohlrüben hat. Der geruchgebende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches ich jedoch nicht rein und mit atmosphärischer Luft untermischt habe darstellen können. Da dieses Oxyd die Eigenschaft nicht zu haben scheint, sich mit andern oxydirten Körpern zu verbinden, so gehört es, so wie das Kohlenoxyd, zur Klasse der Suboxyde. Ich werde darüber meine Erfahrungen mittheilen.

Selenoxyd.

Wenn Selenium in einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Florentiner-Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die Luft in der Flasche erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält das Wasser, sowohl den Geruch des Gases, als auch die Eigenschaft als Säure auf Lackmuspapier zu reagiren, und von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe gefällt zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einer Portion Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, so erhalten diesen Rettiggeruch, ohne jedoch weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloß in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselenium in Königswasser, worin die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, auflöst, so entwickelt sich

dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit fällt sich mit einer rothen Masse von wiederhergestelltem Selenium und entwickelt einen starken Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selenium mit einander vermischt und erhitzt, so erhält man ebenfalls eine Portion von diesem Gas; aber das meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, sie durch eine glühende Pöhre streichen zu lassen, wobei das Zersetzen vermuthlich vollkommener werden würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, giebt diesem seinen eigenthümlichen Geruch; es wird aber von ihnen nicht in größerer Menge als vom Wasser absorhirt, und es verändert nicht die Pflanzenfarben.

Selensäure.

Wenn man Selenium in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Florentiner-Flasche erhitzt, so wird es, ohne sich zu entzünden, verflüchtigt, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, so wie es beim Versuche in atmosphärischer Luft geschieht. Wenn aber Selenium in einer kleineren gläsernen Kugel, z. B. von einem Zoll im Diameter, erhitzt wird, und wenn man durch diese einen Strom von Sauerstoffgas leitet, so entzündet es sich, so wie es zu kochen anfängt, und brennt mit einer wenig leuchtenden, in der Basis weißen, aber an den Ranten und in der Spitze bläulich grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas hat jedoch hier ebenfalls Rettiggeruch.

Wird Selenium mit Salpetersäure übergossen und

das Gemisch erwärmt, so löst sich das Selenium mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; in der Kälte aber haben sie auf einander nur wenig Wirkung. Das Selenium bröckelt während der Auflösung zusammen; war es in Pulverform, und die Flüssigkeit, bevor das Kochen beendigt wurde, in concentrirtem Zustande, so schmilzt es zum schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentwicklung auf der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird. Läßt man die gesättigte saure Flüssigkeit sich langsam abkühlen, so schießen daraus große prismatische Krystalle an, welche der Länge nach gestreift sind; und denen des salpetersauren Kalis vollkommen ähneln. Diese Krystalle sind Selensäure.

60 L. Wenn Selenium im Königswasser aufgelöst wird, so geht die Auflösung geschwinder; aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann also kein höherer Grad von Oxydation des Seleniums erhalten werden.

Auch, wenn man Selensäure mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd vermischt, wird kein höherer Grad von Oxydation hervorgebracht, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas und man erhält schwefelsaures und selensaures Manganoxydul.

61 V. Wird die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte abgedampft, so verfliehet zuerst die Salpetersäure, und die Selensäure bleibt in der Retorte, in der Form einer weißen Salzmasse, welche sich bei fortgesetztem Erhitzen zu sublimiren anfängt. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur, bei welcher dieses Statt findet, nicht messen können, aber es geschieht bei einigen Graden unter der Hitze, bei welcher die Schwefelsäure destil-

lirt; wenn also beide zusammen erhitzt werden, sublimirt sich die Selensäure zuerst, und bevor dieses beendigt ist, fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das von der Selensäure gebildete Gas hat eine dunkelgelbe Farbe, etwas heller als das Gas von Selenium allein, und kann dem Ansehen nach, nicht vom Superoxydul der Salzsäure (oxydirt salzsaurem Gas) unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich auf kälteren Theilen des Apparats in langen vierseitigen Nadeln, welche in einer größeren Retorte bis zur Länge von ein paar Zoll erhalten werden können. Wenn die Stelle des Apparats, wo die Säure condensirt wird, einigermaßen heiß gehalten wird, so legt sich die Säure darauf in einer dichten, halbgeschmolzenen und halb durchsichtigen Rinde an.

Die frisch herausgenommene Selensäure hat ein sehr trockenes Aussehen und einen eigenen Glanz. Läßt man sie in offener Luft stehen, so wird die Oberfläche der Krystalle matt, und sie kleben an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzuführen, daß die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure vereinigt, ganz so wie es bei geschmolzener Borarsäure der Fall ist. Es ist sogar schwer eine Portion Selensäure so geschwind zu wägen, daß sie nicht noch vor Beendigung des Wägens, eine zur Bewirkung eines unrichtigen Resultats hinlängliche Menge Wassers sollte einziehen können. Wenn darauf die Säure erhitzt wird, so verdunstet das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selensäure hat einen reinen sauren Geschmack, welcher ein Brennen auf der Zunge zurückläßt. In Gasform hat sie den gewöhnlichen stechenden Geruch

der Säuren, ohne dabei etwas eigenes, vor andern auszeichnendes zu haben. Sie ist im Wasser leicht auflöslich und löst sich beinahe in allen Proportionen in siedendheißem Wasser auf. Eine gesättigte siedendheisse Auflösung von Selensäure im Wasser schießt unter schnellem Abkühlen in kleinen Körnern an; langsamer abgekühlt bildet sie gestreifte Prismen. Diese sind wasserhaltige Selensäure. Während eines allmähigen Eintrocknens giebt sie eine Menge sternförmiger, aus concentrischen Strahlen zusammengesetzter Figuren. Selensäure wird ebenfalls leicht und in großer Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von Selensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selenium reducirt, und das Destillat riecht deutlich nach Aether, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, daß, bei Sättigung des Destillats mit salzsaurer Kalkerde, kein Aether abgeschieden wurde. Es blieb Selensäure in fester Form in der Retorte zurück. Wird Schwefelsäure zu der Auflösung der Selensäure in Alkohol gesetzt und das Gemisch destillirt, so geht Spiritus über, welcher eine flüchtige Materie von ganz unerträglichem Geruch aufgelöst enthält. Dabei wird ein beträchtlicher Theil von Selenium wieder hergestellt. Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert es weiter zu untersuchen. Es wird ohnedem nicht in jeder Operation zu gleicher Menge hervorgebracht.

Selensäure und Salzsäure.

Die Selensäure scheint keine besondere Verwandtschaft zu wasserhaltigen Säuren zu haben, weil die flüchtigeren Säuren davon abdestillirt werden können, und die Selensäure destillirt von den weniger

flüchtigen ab, ohne daß Erscheinungen sich eintreten, welche auf etwas anderes, als auf mechanische Mischung deuten. Dagegen hat die Selensäure die Eigenschaft mit vielen anderen Säuren gemein, sich mit wasserfreier Salzsäure zu einer eigenen Doppelsäure zu verbinden, welche mit der von der Phosphorsäure oder von der Kohlensäure mit der Salzsäure erhaltenen gleichartig ist.

Wenn Selenium in eine Glaskugel (ausgeblasen in einer Barometerröhre) gelegt und Superoxydul von Salzsäure dadurch geleitet wird, so wird das Gas von Selenium aufgenommen, wobei dieses sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während das immer mehr Superoxydul von Salzsäure eingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen weißen Masse, welche aus Salzsäure und Selensäure besteht. Wird diese erhitzt, so schrumpft sie ohne zu schmelzen zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes Gas, dem Gas der Selensäure vollkommen ähnlich, und condensirt sich dann auf kälteren Theilen des Apparats in der Form kleiner feiner Krystalle. Wenn während fortgehendem Sublimiren sich mehr absetzt, und die Masse warm wird, so bildet sie eine halb geschmolzene, weiße Masse, welche während des Abkühlens Risse bekommt. Sie löst sich mit Entwicklung von Wärme, und bisweilen mit wenigem Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich glaubte gefunden zu haben, daß sich ein permanentes Gas entwickelte, dessen Menge jedoch so geringe war, daß nichts von der Natur dieser kleinen Luftbasen bestimmt werden konnte. Die Auflösung im Wasser ist klar, farblos, ohne Geruch und scharf sauer.

Wenn die trockene Doppelsäure mit mehr Selen-

nium vermischt wird, so färbt sie sich an der Stelle, wo beide zusammen treffen, sogleich gelb, und beim Erwärmen werden sie zu einer dunkelgelben, öhlähnlichen, durchsichtigen Flüssigkeit vereinigt, welche destillirt werden kann, aber weit weniger flüchtig als die Doppelsäure ist. Sie sinkt im Wasser und erhält sich dann eine Weile fließend. Sie wird jedoch am Ende zersetzt; Selensäure und Salzsäure werden im Wasser aufgelöst, Selenium bleibt zurück und behält die Form der eingelegten Masse. Es ist jedoch schwer, die Salzsäure aus dem rückständigen Selenium vollkommen auszuziehen, und selbst wenn ich das Selenium verkleinerte, und sogar mit kochendem Wasser wusch, wurde das zugleich mit dem gewaschenen Selenium getrocknete Filtrum von der Salzsäure zerfressen.

Die Zusammensetzung der Selensäure.

Die quantitative Zusammensetzung der Selensäure durch directe Versuche mit einiger Präcision zu bestimmen, habe ich unmöglich gefunden, aber unter mehreren Wegen, die ich versucht habe, glaube ich, daß keiner dem Endzweck besser entspricht, als die Analyse der salzsauren Selensäure.

Ich blies zu diesem Ende zwei Kugeln vom Diameter eines Zolls und ein paar Zoll von einander entfernt auf einer Barometerröhre aus, wornach ich ein Stück gewogenes Selenium in die eine Kugel legte, und die Barometerröhre außer den Kugeln, auf beiden Seiten beinahe zur Feinheit einer Haarröhre auszog. Der Endzweck der zweiten Kugel war, die Doppelsäure aufzunehmen, welche durch die bei der Verbindung entstandene Hitze aus der Kugel, welche das Selenium enthält, verjagt werden konnte. Der

Apparat wurde jetzt gewogen. Darnach wurde in die Kugel, wo das Selenium lag, Salzsäure-Superoxydul (oxydirt salzsaures Gas) eingeleitet, welches durch eine 12 Zoll lange mit salzsaurem Kalk gefüllte Röhre gegangen war. Mit der Einleitung des Gases wurde 5 Stunden lang fortgefahren, oder bis das Selenium vollends zu einer festen weißen Masse verwandelt war. Diese hatte hie und da gelbliche Flecken, welche nicht durch fortgesetzte Einleitung des Superoxyduls verändert wurden. Das im Apparat rückständige Superoxydul der Salzsäure wurde mit atmosphärischer Luft, welche ich durch die mit Kalk gefüllte Röhre gehen ließ, herausgetrieben. Der Apparat wurde nachher gewogen. Ein Gramm Selenium hatte 1,79 Gr. an Gewicht gewonnen, und 2,79 Grammen Doppelsäure gegeben. Wenn nun, nach meinen genauesten Versuchen, 100 Th. Salzsäure-Superoxydul 22,59 Th. überschüssigen Sauerstoff enthalten, so folgt daraus, daß 100 Th. Selenium 40,436 Th. Sauerstoff aufgenommen hatten.

Aber da das absorbirte Gas, aller möglichen Vorsicht ungeachtet, eine Spur von Wasser hätte enthalten können, so wurde dieser Versuch auf die Art controllirt, daß die Doppelsäure mit der äußersten Genauigkeit vom Apparat mit Wasser abgespült und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag, welcher aus salzsaurem Silberoxyd mit einer Portion selensaurem Silberoxyds bestand, wurde mit kochender, sehr verdünnter Salpetersäure, so lange das Durchgehende noch eine Spur von Silber enthielt, gewaschen, wornach das rückständige salzsaure Silber getrocknet und geschmolzen 7,2285 Gr. wog, welche 1,38 Gram. Salz-

säure und 40,274 Th. Sauerstoff entsprechen; diese waren also mit dem Selenium vereinigt gewesen. Es sind also unter der Voraussetzung, daß die Analyse ohne Verlust gemacht wurde, 0,0073 Gr. Feuchtigkeit dem Superoxydul gefolgt. Da jedoch ein vollkommenes Vermeiden von Verlust bei einem zwei Tage lang fortgesetzten Waschen mit siedendheißer Salpetersäure nicht möglich ist, so wird es am richtigsten scheinen, den Sauerstoffgehalt der Selensäure zu einer Mittelzahl der gefundenen, nämlich zu 40,33 auf 100 Th. Selenium anzunehmen.

In einem anderen Versuche mit einer geringen Quantität der Doppelsäure hatten 0,937 Gram. davon 2,43 Gr. geschmolzenes salzsaures Silberoxyd gegeben. Nach diesem Versuche sollten sich 100 Th. Selenium mit 40,1 Th. Sauerstoff vereinigen. Ich sehe jedoch die Resultate des ersten, mehr im Großen gemachten Versuches, als die zuverlässigsten an; die Selensäure besteht dann aus:

Selenium 71,261 — 100,00

Sauerstoff 28,739 — 40,33.

Man wird aus dem, was ich im Folgenden anzuführen werde, finden, daß in der Selensäure wahrscheinlich ein Atom Radical mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden ist; ein Atom Selenium wiegt mithin 495,91.

Bei einem Versuche die Doppelsäure mit Selenium so lange zu sättigen, bis sie in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, daß die Doppelsäure noch dreimal so viel Selenium, als sie vorher enthält, aufnehmen vermag. Ich zerlegte eine gewogene Portion davon mit Wasser, und wog das unaufgelöst zurückgebliebene Selenium. Es betrug mit einem ganz

kleinen Ueberschusse dreimal so viel als das, welches sich in dem vom Wasser unaufgelösten Theile fand; aber als das Filtrum nach dem Trocknen gewogen werden sollte, so war es wie gewöhnlich von der Einwirkung der Salzsäure, welche nicht vollkommen hatte ausgewaschen werden können, dunkel und mürbe geworden. Wenn also diese Verbindung ein salzsaures Selenoxyd und nicht eine Auflösung von Selenium in salzsaurem Selenoxyd ist, so besteht das darin enthaltene Oxyd aus 2 Atomen Radical mit einem Atom Sauerstoff.

Die Selensäure wird sowohl auf dem trocknen, als auf dem nassen Wege sehr leicht reducirt. Mengt man eine Auflösung von Selensäure mit Salzsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es wird kein Salzsäure-Superoxydul gebildet. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen ein, so erhält es im Augenblick Kupferfarbe, und Selenium wird allmählich in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken, je nachdem das Niederschlagen in niedrigeren oder höheren Wärmegraden geschieht, gefällt. Wird flüssige Selensäure mit Schwefelsäure vermengt, und legt man Zink darein, so geschieht die Fällung langsam, und das Niedergeschlagene ist mit Schwefel verunreinigt. Hält die Flüssigkeit Quecksilber oder Arsenik aufgelöst, so wird das Selenium äußerst langsam abgesondert. Das auf Eisen gefällte Selenium läßt gewöhnlich nach dem Umdestilliren eine Portion Selen-Eisen zurück.

Die beste Art aus einer Auflösung von Selensäure oder selensauren Salzen Selenium zu fällen, welche ich gefunden habe, war, die Flüssigkeit sauer zu machen und nachher schwefeligsaures Ammoniak zu-

zusetzen. Dabei entbindet sich schwefelige Säure, wovon die Selensäure sich nach einer Weile zu reduciren anfängt. Die Flüssigkeit ist zuerst klar, fängt nachher an gelb zu werden, trübt sich, erhält darauf eine zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selenium wird jedoch in der Kälte nicht vollkommen niedergeschlagen, sondern dazu wird Kochen erfordert, und wenn es so viel wie möglich gefällt werden soll, so muß die Flüssigkeit eine halbe Stunde, während welcher schwefelsaures Ammoniak dann und wann zugesetzt wird, kochen. — Das während des Kochens Niedergeschlagene ist eine schwere, dunkelgraue beinahe schwarze Masse.

Wenn das Liquidum, welches mit schwefeliger Säure gefällt werden soll, Salpetersäure hält, so kann man wohl einen Niederschlag erhalten, aber das meiste bleibt in der Auflösung, bis daß die Salpetersäure von der schwefeligen Säure zersetzt worden ist. Es ist am besten in solchem Falle die Flüssigkeit mit Salzsäure zu vermischen, und sie mit Behutsamkeit abzdampfen, damit die Salpetersäure zerlegt werde; worauf das trockene Salz aufgelöst und mit schwefeliger Säure niedergeschlagen wird.

Ich habe schon angeführt, daß, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, und das nachher mit Salmiak vermengte Salz erhitzt wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches, in der Hitze zersetzt, Selenium zurückläßt. Man verliert jedoch bei dieser Operation ein wenig Selenium, welches in der Form von Säure der überdestillirenden Flüssigkeit folgt, und es geschieht bisweilen, daß die obere Salzschicht in der Retorte ein unzersetztes Salz hält, das die Auflö-

sung der Salzmasse im Kochen mit schwefeliger Gas gefällt wird.

Auch habe ich bei dieser Reduktion immer bemerkt, daß sich eine selenhaltige Gasart bildet, welche in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selenium auf die Oberfläche der Flüssigkeit an der hinwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jedem Fall sehr geringe. Hält das selenhaltige Salz, welches auf diese Art reducirt werden soll, Arsenik, so wird das Selenium davon angesteckt, und das Gas, welches sich während der Destillation entwickelt, riecht stark nach Knoblauch.

5) Selenwasserstoff.

Wenn man Selenium mit Kalium zusammenschmelzt, und die Masse sodann mit Wasser übergießt, so wird sie ohne alle Entwickelung von Gas zu einer dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, welche Selenwasserstoff-Kalium enthält. Wird die Flüssigkeit mit Salzsäure vermengt, so schlägt dies eine Portion Selenium nieder, und die Flüssigkeit erhält den Geruch von Schwefelwasserstoff. In abtrages erfolgt kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht sehr concentrirt ist.

Wenn Selenkalium anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparat mit Salzsäure übergossen wird, so schwillt die Masse auf, färbt sich roth, Selenium scheidet sich in Menge ab, und es entwickelt sich Selenwasserstoffgas. Wird dieses Gas über kochendem Wasser aufgefangen, so wird es da-

von allmählich aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe, aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, welche von einer Portion Selenium, das die Luft im Wasser von seinem Wasserstoff abgeschieden hat, herrührt. Das mit Selenwasserstoffgas imprägnirte Wasser hat einen hepatischen Geschmack, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, so daß der Flecken nicht abgewaschen werden kann. In der Luft trübt es sich nach und nach, färbt sich roth und setzt Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure in geringer Menge zugemischt, zerstört nicht den Selenwasserstoff, und das Wasser behielt in meinen Versuchen noch 24 Stunden nachher die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht wie Schwefelwasserstoffgas vom Wasser ab. Daher kommt es, daß das Wasser vom Selenwasserstoffgas einen weit unbedeutenderen Geruch erhält, als vom Schwefelwasserstoffgas. Ein mit der Hälfte seines Volums imprägnirtes Wasser riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht Gelegenheit gehabt zu bestimmen, in welchem Grade dieses Gas im Wasser löslich ist; aber es scheint aus dem schon Angeführten zu folgen, daß Wasser davon mehr als vom Schwefelwasserstoffgas aufnimmt.

Wasser mit Selenwasserstoff imprägnirt schlägt alle Metallsalze nieder, sogar die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind. Die Niederschläge sind gemeinlich schwarz oder dunkelbraun, und nehmen mit polirtem Blutstein gestrichen, Metallglanz an. Hiervon machen jedoch Zink, Mangan und Cerium Niederschläge Ausnahmen; diese sind fleischroth. Die erstgenannten sind sicherlich Selenmetalle; die letzteren ein Ge-

gentheil, wenigstens die ersten Augenblicke nach ihrer Fällung, Verbindungen der un Decomponirten Oxyde mit Selenwasserstoff. Sie werden allmählich zu Selenoxyden verwandelt, so wie ich es weiterhin zeigen werde.

Selenwasserstoffgas wird von der gemeinschaftlichen Einwirkung der Luft und des Wassers leichter als Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird es sogleich von dem in diesem enthaltenen Wasser absorbiert und giebt ihm nach wenigen Augenblicken eine zinnberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das Selenium, welches sich dann absetzt, dringt in poröse, besonders in organische Materien so ein, daß es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann; ein Stück nasses Papier wird durch und durch roth, nasses Holz erhält weit hinein eine röthe Farbe, und sogar ein Stück einer dünnen Cautschuk-Röhre, welche bei einem Versuche zur Bereitung von Selenwasserstoffgas angewandt war, fand sich nach geendigtem Versuche durch seine ganze Masse rothgefärbt.

Selenwasserstoffgas bringt auf der Luftröhre und den Organen des Athemholens sehr keitzige Wirkungen hervor, welche leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung in der Nase ist zuerst ein Geruch, dem von Schwefelwasserstoffgas völlig abnelnd, aber kaum hat man diesen verspürt, so verbreitet sich eine qualvolle, stechende und zusammenziehende Empfindung über alle die vom Gas getroffenen Stellen der inneren Haut der Nase. Diese Empfindung ist der von kieselhaltigem flussspathsaurem Gas verursachten sehr ähnlich, aber sie ist unendlich gewaltsamer. Die Augen werden im Augenblicke roth, der Geruch ist ganz ver-

schwunden, und bei meinem ersten Versuche den Geruch dieses Gases zu prüfen, als eine Blase von Gas, vielleicht nicht größer als eine Erbse, ins eine Nasenloch gekommen war, hatte ich für mehrere Stunden den Geruch so ganz verloren, daß ich, ohne es im geringsten zu fühlen, das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerender Schnupfen dauerte zwei Wochen fort.

Ein anderes Mal als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht war, so daß ein geringer hepatischer Geruch sich davon verbreitete, (indels war die Undichtigkeit nicht größer, als daß, wenn ein Wassertröpfchen darüber gestellt wurde, Blasen von der Größe eines Stecknadelsknopfes in kleinen Zwischenzeiten heraus kamen), trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorio. Ich fühlte dann ein schwaches Stechen in der Nase, bekam rothe Augen und Schnupfen, aber im unbedeutenden Grade. Dagegen stellte sich nach einer halben Stunde ein sehr beschwerlicher Husten ein, welcher dann und wann wieder kam. Dieser dauerte mehrere Tage mit geringem Aufhören, wobei das Aufgehustete eben so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome hoben sich jedoch durch über die Brust gelegte spanische Fliegen. Ich glaube indels versichern zu können, daß die Quantität Selenium, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Organe des Athemholens gewirkt hatte, kleiner war, als es von irgend einem anderen schädlichen Körper erfordert wird, um merkbare Wirkungen hervorzubringen.

Um die quantitative Zusammensetzung des Selen-

wasserstoffs zu bestimmen, leitete ich Selenwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsäurem Silberoxyd, welches zuvor durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit war. Der dabei gebildete Niederschlag wurde gesammelt, mit kochendem Wasser wohl gewaschen, und bei einer Temperatur, welche + 100° nicht viel überstieg, getrocknet. Er wog 1,888 Gr. Er wurde nachher durch Kochen in salzsäurefreier Salpetersäure aufgelöst, wornach die Auflösung mit einer gleichfalls siedendheissen, sehr verdünnten Salzsäure niederschlagen wurde. Das gefällte salzsäure Silberoxyd wog 1,844 Grammen, welche 1,389 Gr. Silber entsprechen. Das Selen Silber enthält also 0,499 Gr. Selenium. Aber 1,389 Gram. Silber hatten bei ihrer Reduction aus Oxyd 0,1028 Gr. an Sauerstoff verloren, welche 0,07363 Gr. Wasserstoff voraussetzen, und diese waren mit 0,499 Gr. Selenium vereinigt gewesen. Diese Quantität Selenium würde, um zur Säure verwandelt zu werden, 0,2015 oder mit weniger Abweichung, das Doppelte von dem, was das Silber verlor, aufgenommen haben.

Man findet aus dem Angeführten, daß ein Antheil des Silbers mit 2 Antheilen Selenium vereinigt gewesen war, und da das Silberoxyd 2 Antheile Sauerstoff enthält, so müssen diese bei der Reduction vier Theile Wasserstoff aufgenommen haben. Der Selenwasserstoff besteht also demzufolge aus einem Antheile Selenium, und zwei Antheilen Wasserstoff, mit dem Schwefelwasserstoff also ganz übereinstimmend.

Selenwasserstoffgas besteht mithin in 100 Theilen

Selenium	37,6	—	49,91	—	100.
Wasserstoffgas	2,6	—	13,07	—	100.

6) Selenium mit Schwefel und Phosphor.

Schwefelselenium.

Selenium kann in allen Verhältnissen mit Schwefel zusammen geschmolzen werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel z. B. von 1 Procent, macht es leichter schmelzbar, mehr roth und durchsichtig. So lange das Gemische heiß ist, zeigt es sich durchsichtig, schwarz und schwerfließend. Während des Abkühlens wird es so wie Schwefel mehr dünnfließend, dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich eben so nach dem Abkühlen. Wird im Gegentheil ein Theil Selenium mit 100 Th. Schwefel vermenget, so vereinigen sie sich völlig, und der Schwefel erhält eine schmutzig graugelbe Farbe. Geringere Quantitäten Schwefel, welche dem Schwefelselenium zugesetzt werden, vermindern aber nicht seine Durchsichtigkeit nach dem Abkühlen; sie geben ihm eine bleichere Farbe. Von vielem Schwefel wird es undurchsichtig.

Die einzige mir bekannte Art, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium zu erhalten, ist, eine Auflösung von Selenensäure mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich und erhält eine schöne citronengelbe Farbe, aber das Schwefelselenium setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt sie sich besser nieder; und wenn das Gemeng erwärmt wird, so sammelt sich der Niederschlag zu einem orangengelben, beinahe rothen, elastischen zusammenhängenden Körper, in welchem die Verhältnisse der Bestandtheile ganz dieselben als diejenigen sind, welche aus der Berechnung folgen, so daß 100 Th. Selenium 80 $\frac{3}{4}$ Th. Schwefel aufnehmen, und die

Verbindung ist SeS^2 . — Das auf diese Art erhaltene Schwefelselenium ist sehr leicht schmelzbar. Im Kochen haben einzelne Stücke, davon zusammen, ohne jedoch zu fließen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluss. Bei einer noch höheren Temperatur kommt es ins Hücheln und destillirt über. Es ist dann nach dem Abkühlen gelblich roth, durchsichtig und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselenium wird langsam von Salpetersäure, aber leichter vom Königswasser zersetzt. Der unauflöseliche Schwebel ist fleckenweise röthlich von Farbe, und hält Selenium sehr lange, aber sobald er in der concentrirten sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach dem Abkühlen gelb wird, so ist er von Selenium frei. Schwefelselenium wird von ätzenden fettesten Alkalien und von Schwefelwasserstoff-Alkali aufgelöst; die Auflösung ist dunkel brandgelb. Säuren schlagen Schwefelselenium nieder.

Wenn Schwefelselenium erhitzt und im offenen Feuer entzündet wird, so riecht es zuerst nach schwefeliger Säure, welche nachher mit Rettiggeruch vermischt wird; diesen wird zuletzt herrschend. Bei Mangel an Sauerstoff entwickelt sich eine nach Rettig riechende schwefelige Säure, und Selenium wird sublimirt.

andere werden *Phosphorselenium*. bei

Läset man Selenium auf schmelzendem Phosphor fallen, so löst es sich auf, und die Auflösung senkt sich im Phosphor in der Form von rothen Streifen nieder; Phosphorselenium kann also in allen Verhältnissen von schmelzendem Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichte fließende Verbindung, welche nach

dem Abkühlen eine dunkle, ins Braune spielende Farbe, vielen Glanz und glabigen polirten Bruch hat. Hiebt das Gemische Phosphor im Ueberschusse, so kann man Phosphorselenium davon überdestilliren, welches dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen übergeht. Nach dem Abkühlen ist es braungelb von Farbe und im Bruche krystallinisch.

Wenn Phosphorselenium mit Wasser digerirt wird, so wird eine kleine Portion Phosphor oxydirt und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selenium ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so wird sie aufgelöst und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenwasserstoffkali. Läßt man die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung, so setzt sie Selenium ab, ganz wie Selenwasserstoffkali allein.

Selenkohlenstoff.

Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selenium mit Kohle vereinigt werden kann; aber ich habe aus einigen Erscheinungen, welche ich bei der Behandlung von selensturem Salzen im Feuer mit Köhlépulver wahrnahm, die Veranlassung zu glauben, daß eine solche Verbindung wirklich Statt findet; in diesem Fall würde sie dem Schwefelkohlenstoff analog seyn, und so wie diese mit Salzbasen verbunden werden können.

(Die Fortsetzung folgt.)

Neueste

Verhandlungen

der

Leopoldinisch-Carolinischen

Akademie der Naturforscher

Die Kaiserl. Leopoldinisch-Carolinische Akademie der Naturforscher, die eine Reihe von Prüfungstagen der neueren deutschen Geschichte glücklich verschlafen hat, scheint bei ihren ersten Lebenszeichen zum Erwachen alte Erinnerungen zu wecken und neue Theilnahme zu erregen.

Schon hat sich einiger Kampf gegen sie erhoben, aber auch warmes Wohlwollen; der erständige Beurtheilung der nahe liegenden Verhältnisse, Pläne für eine bessere Zukunft kommen ihr entgegen.

Wenn nun Wohlwollen gut ist, so ist Streit, wenn er nur mit rechten und redlichen Waffen geführt wird, in geistigen und geistlichen Dingen nicht übel, vielmehr höchst heilsam, indem er die Köpfe zwingt sich zu versuchen, zu regeln, zu unterstützen in wechselseitigem Einverständnis.

Ich freue mich daher herzlich, wenn ich einen redlichen Gegner der Akademie auftreten sehe, und bitte nur den Himmel, daß er ihr ihr eigentliches Forum, die wissenschaftliche Untersuchung und Prüfung der Wahrheit und des Rechts nach Gründen, und die Kraft der Ueberzeugung nicht vor ihrem Tod entziehe.

Aber doppelt erfreulich ist mir's doch, wenn mir in freundschaftlicher Absicht und mit aufrichtiger Beziehung auf das Gute und auf das Heil und den Flor der Naturkunde in deutschen Landen ein Freund mit Rath und Vorschlägen entgegenkommt, die zu höheren Ansichten führen, so ohngefähr wie mir dieses von der folgenden Abhandlung meines Freundes *Schweigger* zu gelten scheint, mit dem ich hier zum erstenmal, aber, wie ich hoffe, nicht zum letztenmal Hand in Hand auftrete.

Mit dem Verfasser wünsche auch ich motivirte, durch Gründe unterstützte Urtheile für oder wider, damit kein einzig werden könne, denn wo nur ein Verstand Statt findet, da kann man sich auch einverstehen.

Bei der Beurtheilung möge man, aber doch ja die Aes von dem, was man für ausführbar oder unausführbar zu halten geneigt ist, wohl unterscheiden, und sich im Bezug auf den zweiten Punkt hüten, sich nicht von der bloßen Bequemlichkeit herkömmlicher Ansichten verleiten zu lassen, das Leichtes schwer und das Schwere leicht zu finden. Auch hier werden Gründe des Einwurfs Klarheit geben, und die wechselseitige Berichtigung möglich machen.

So dürfte z. B. Manchem der Vorschlag, alle zwei Jahre Zusammenkünfte nach Art der Naturfer-

acher in der Schweiz zu halten, vielen Schwierigkeiten unterworfen zu seyn scheinen, und doch liegt hier alles fast einzig und allein nur an dem Eifer für die gute Sache, indem keinesweges von einer Zusammenkunft aller Naturforscher Deutschlands, aber wohl solcher die Rede ist, welche ohnehin, jedesmal nach zwei oder drei Jahren eines auf einen engeren Kreis beschränkten Lebens, kleine Reisen innerhalb der Grenzen des Vaterlandes zu machen gewohnt sind, — und die Anzahl dieser ist schon schon groß genug.

Wie viel sich auch ohne Reichthum, ja in wahrhaft philosophischer Armuth, zum Besten der Wissenschaft thun lasse, hat selbst die Akademie der Naturforscher bewiesen, die bis zum Jahr 1737 ohne alle Einkünfte, bloß von freiwilligen Beiträgen und einem Ducaten für die (nicht freigebig gespendeten) Diplome, ihre weitläufige Correspondenz unterhielt, ihren damals ansehnlichen Rang ehrenvoll behauptete, und zahlreiche Bände von Ephemeriden und Verhandlungen (Acta) ans Licht stellte *).

*) Es wird bey dieser Gelegenheit nicht unwerthig seyn, die bisher erschienenen Schriften der Akademie anzuführen; sie sind folgende:

Miscellanea curiosa, sive Ephemeridum Medico-Physicarum Acad. Naturae Curiosorum

Decuriae I Annus 1 — 10 von 1670 — 1680 10 Bände in 4.

— II — 1 — 10 — 1681 — 1690 — 10 — 4.

— III — 1 — 10 — 1691 — 1700 — 10 — 4.

Academiae Caesaris Leopoldino-Carol. Nat. Curiosorum

Ephemeridum, sive Observationum Medico-Physicarum

Centuria I — X, von 1712 — 1722. 10 Bände in 4.

Möge nur der fromme Eifer für die gute Sache recht allgemein seyn, — dann wird sein uneigennütziges Wirken auch die Herzen der Fürsten rühren, daß sie Schutz und Gunst gewähren; — gewähren dann Reiche ihr Geld, so wird das Gut, dessen sie nicht bedarf, ihr Aufblühen nur um so schneller befördern, je weniger darauf gerechnet war, und mit dazu beitragen, sie bald auf gleichen Rang mit ihren Schwestern im Auslande, ja wohl auf höhern zu erheben, und sie wird in der Eintracht ihrer Mitglieder aufblühen zur Freude aller Länder, die sich für einen solchen Flor interessieren.

Acta Physico-Medica Academiæ Caesareæ N. C. Vol. 1. 1754. — 10 Bände in 4.

Acta Physico-Medica Academiæ Caesareæ Leopoldinæ-Carolinæ Tom. I — VIII.

Acta Physico-Medica Academiæ Caesareæ L. C. N. C. Tom IX. Auch unter dem deutschen Titel:

Neue Verhandlungen der Leopoldinisch-Carolinischen Academie der Naturforscher in Bd. 1. 2. 3. 4.

Index generalis et absolutissimus rerum memorabilium et notabilium Decem Ephemeridum et ab Anno 1670 usque ad 1754. Valisii Dec. III. 1756. 1713 Vol. I. 4.

Synopsis observat. medicarum et physicarum, quae Decuriae III ac Centuriae 10 Ephemeridum Acad. Caes. N. C. ab Anno 1670 usque ad annum 1754 publicatarum continent. agnata a W. A. Kellnero, 1639. Vol. I. 4.

Academiae sacri romani Imperii Naturae Curiosorum historia, conscripta ab Andrea Elia Büchnero. Hal. Magd. 1755. Vol. I. 4.

Außerdem noch mehrere kleinere — und eine große Menge von Gelegenheitschriften.

Ehe ich schliesse, muß ich noch ausdrücklich bitten, daß man mich nicht für neuerungssüchtig halte: „Raum am Ruder“, könnte man sagen, „wolle ich schon alles umgestalten.“ Ich erkläre, daß ich dieses nicht will, daß ich mein Verhältniß zur Akademie kenne und ehre, daß ich das Ehrwürdige ihrer alten Gebräuche heilig halte, wie auch *Schweigger* es anerkennt und mir thut kund; daß ich aber aus dem Neueren, besonders wenn es sich auf den Alten so nahe anschließt, den Zutritt nicht verbieten kann, noch will; daß ich, wie ich selbst meine Meinung habe, und wo ich es gut glaube, ausspreche, so jedem die seine nicht nur lasse, was sich von selbst versteht, sondern auch sie nahe kommen und sich an mir versuchen lasse, um zu sehen, wie sie mit mir fertig werde, oder ich mit ihr.

Wer so die Vorschläge der folgenden Blätter sich nahe kommen läßt, wird gewiß den Geist, der auf den Weg zum Guten und Rechten führt, in ihnen nicht verkennen, und die Punkte, worauf es hier ankommt, recht zu würdigen wissen. Ein solcher wird dann auch gewiß seine Stimme gern hören lassen und gern gehört werden, obgleich nur die eigentlichen Mitglieder, die sich ausweisen können, ihre Meinung als Stimme auszusprechen befugt sind.

Erlangen den 31. Oct. 1818.

Dr. Nies + Eisenbeck

Präsident der Akademie.

Vorschläge

zum Besten der Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher, als hervorgehend aus dem Geiste ihrer Gründung zu einer deutschen Akademie.

Gemäls dem 7ten Gesetze der Verfassungsurkunde*) sind die Adjuncten des Präsidiums der Leopoldinischen Akademie aufgefordert, Vorschläge zum Besten derselben zu machen. Ich erfülle diese Pflicht und gehe dabei von dem Gesichtspunkte aus:

1) Daß es der Zweck der Stifter war eine das ganze deutsche Vaterland umfassende Akademie der Naturforscher zu begründen, wie dieses mit den deutlichsten Worten in dem Gesetz 3 und schon durch die Benennung „sacri Romani Imperii Academia naturae curiosorum“ ausgesprochen wird.

*) Sacrae Caesarum Majestatis mandato et privilegio Leges S. R. I. Academiae Naturae Curiosorum confirmatae atque munitae. Recusae Norimbergae, MDCCLXXII. — S. *Sächneri* Historia Academiae sacri Romani Imperii naturae curiosorum. Halae Magdeburgicae 1755. — auch *Oken's* Isis 1818, Heft 6, S. 1097, wo sich ein Abdruck der oben erwähnten Gesetze findet.

Eben deswegen war es auch schon ihr ältestes Grundgesetz, daß der Sitz des Präsidiums an keinen Ort gebunden, nur der Präsident ein Deutscher und wohnhaft in Deutschland sey.

2) Da unser Vaterland den großen Vorzug hat, nicht von einer den Ton angegebenden und selbst in wissenschaftlicher Hinsicht dirigirenden Hauptstadt abzuhängen, woraus eine sehr große Vertheilung der in Deutschland so reichlich vorhandenen wissenschaftlichen Schätze hervorgeht, welche indels für gewisse Absichten wohl zuweilen nachtheilig werden kann: so ist der Grundzweck unserer Akademie dahin gerichtet, alle diese Schätze, ohne der zu ihrer vielseitigen Benutzung so heilsamen Vertheilung zu schaden, gütlich zu centralisiren.

Dies geht besonders aus Lex 9 — 12 hervor, wo, auf ähnliche Art, wie vor einigen Jahren die Astronomen den Himmel zur Durchforschung unter sich vertheilten, den Mitgliedern die Vertheilung aller medicinischen und überhaupt naturwissenschaftlichen Arbeiten zum Gesetze gemacht wird, und wobei es besonders im Ges. 10. heißt: wer eine solche Materie nach seinem eigenen Wohlgefallen, sich gewählt habe (*materiam elaborandam ex Regno sive minerali, sive vegetabili, sive animali, quae cuique assignari*)

7.) Diese alte Akademie, beständig gebliebenen Mittelpunkt des Verein der Naturforscher unsers Vaterlandes darzubieten, sind von der Mitte Deutschlands aus, von Franken nämlich gestiftet in der freien Reichsstadt Schweinfurt von vier Aerzten, Bausch, Febr., Hottelger und Wohlfarth am 1. Januar 1652.

nisi ab alio Collega jam tractata sit) illam Domino Praesidi aut uni vel alteri ex Adjunctis ante editionem significet delineationemque tractationis ipsius transmittat, ut si de eadem materia aliquid rari et curiosi reliquis Dominis Collegis innotuerit, illud candidè communicari possit et ab Autore facta honorifica communicatorum et communicantis mentione inseri. Eandem ob causam, ut nempe materia pertractanda epicius innotescat, materiae istae selectae annis Ephemericibus curiosorum coronidis loco subjungi poterunt.

— Man sieht, daß, wenn dieses einzige Gesetz befolgt wird, alle in Deutschland zerstreuten Schätze gewissermassen durch diese Akademie geistig vereint sind, um von jedem Naturforscher benutzt zu werden.

Gewiß wird jeder zugeben, daß eine solche Akademie der Naturforscher in dem Sinne, wie diese unsere uralte Leopoldinische, nicht bloß ein Institut zur Ausarbeitung, Einsammlung, Prüfung und Herausgabe gewisser Denkschriften (d. h. ein journalistisches Institut, deren wir viele haben) sondern eine Akademie sey im wahren und echten Sinne des Wortes, und daß eine solche das ganze Vaterland umfassende Akademie nirgends nöthiger sey, als in Deutschland, in mehr als einer Beziehung.

Es kann lediglich die Frage entstehen, wie es mit Zuziehung der Erfahrungen, welche die bisherige Geschichte der Akademie darbietet, anzufangen, um bei der großen Ausdehnung, welche die Naturwissenschaft neuerdings erhalten hat, und bei den sonst veränderten Umständen der Zeit, diesen schätzbaren Zweck der Akademie so vollkommen als möglich zu erreichen? Ich trage aus diesem Gesichtspunkte Bemerkungen vor:

I. Ueber die innere Einrichtung der
A k a d e m i e.

1. Präsidium der Akademie.

A. Vom Präsidenten.

Bei der Gründung unserer Gesellschaft war das Feld der Medicin und der gesammten Naturwissenschaft noch viel beschränkter als jetzt, und es konnte daher von einem Präsidenten der Naturforscher Deutschlands mit Recht verlangt werden, daß er die ganze Naturwissenschaft umfasse. Jetzt, nachdem sich das Gebiet der Wissenschaft so sehr ausgedehnt hat und in so innige Berührung mit dem Gebiet einiger verwandter Wissenschaften, namentlich der Mathematik, getreten ist, jetzt wird diese Forderung in der That unmöglich. Damit indess die gesammte Naturwissenschaft in dem Praesidio der Akademie ihren Vereini- gungspunct und jeder Theil derselben seine gehörige, von diesem Praesidio ausgehende Berücksichtigung finde, scheint ein öfterer Wechsel der Präsidenten- stelle dem Wohle der Akademie förderlich zu seyn.

Wir wollen die dafür sprechenden Gründe zu- sammenstellen:

a) Es sind so mannigfaltige Arbeiten mit der Ver- waltung der Präsidentenstelle verbunden, nicht bloß die kleinsten, welche jeder Präsident, von welcher Art er seyn mag, nicht vermeiden kann (wie hier die Ausstellung von Diplomen, bloß durch die Form her- beigeführte Correspondenz u. s. w.), sondern auch sehr wichtige, welche die vorhin angeführten Gesetze 9 — 12 nothwendig machen, — daß wirklich auch der thätigste Mann, besonders wenn er, wegen anderer

354 Verhandlungen der L. C. Akademie

Amtegeschäften, diese Arbeiten nicht in Nebenstunden verrichten kann, zuletzt nothwendig ermattet — Hierzu kommt, daß auch ein Präsident, wie jeder andere Mensch, alt und unkräftig und eben dadurch unfähig zu den mancherlei Geschäften wird, die ihm obliegen, wenn wahres Leben in einer durch ganz Deutschland verbreiteten Akademie erhalten werden soll, was eine große und schwer zu lösende Aufgabe ist.

2) Die Auszeichnung als Präsident dieser uralten deutschen Akademie. Einfluß auf Beförderung der Wissenschaft im Vaterlande zu haben und nach individuellen Ansichten (die hier sehr zu achten sind) Gutes stiften zu können, scheint mehreren nicht bloß zugebühren, sondern auch vielen ein Antrieb werden zu können; desto thätiger das Interesse der Akademie fördern zu helfen.

3) Durch den Wechsel des Präsidiums wird, wie schon angedeutet, am leichtesten Einseitigkeit vermieden, und die verschiedenen zu bearbeitenden Fächer erhalten am besten die gehörige Berücksichtigung, wenn bald ein Botaniker, bald ein Zoolog, bald ein Arzt, bald aber auch ein Mathematiker (da Mathematik mehr als bisher zu berücksichtigen, dem Stande der Wissenschaft gemäß, unumgänglich nothwendig ist) u. s. w. Präsident dieser deutschen Akademie der Naturforscher wird, und dadurch Gelegenheit erhält, etwas Gutes für sein Fach, nach seiner individuellen Auffassung desselben, zu stiften. Es versteht sich, daß z. B. Privatvereine, zur Beförderung irgend eines einzelnen Faches gestiftet, durch Anschließung an unsere allgemeine deutsche Akademie der Naturforscher gewinnen, so wie diese durch sie gewinnt. — Aus diesem Gesichtspunkte soll es jedem Präsidenten,

bei Niederlegung seines Amtes obliegen, davon Rücksicht zu nehmen, was er zum Wohle der Akademie überhaupt und namentlich zur Beförderung des naturwissenschaftlichen Faches, theoretischer Meister ist (besonders hinsichtlich auf Gesetz X.) während der Zeit seiner Amtsführung geleistet habe.

Wir wollen nun auch die Erfahrungen berücksichtigen, welche uns die Geschichte nicht bloß unserer, sondern aller Akademien älterer und neuerer Zeit darbietet.

4) Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Wahlgewand eines auch noch so gelehrten, aber seiner Natur nach entweder nicht zur Geschäftsführung geeigneten, oder durch seine Wissenschaft zur Einsamkeit, oder zum Eigensinn, oder auch zu thätigen, gelehrten Streitigkeiten veranlaßten Präsidenten einer Akademie bedeutend schadet, besonders wenn von vieljähriger Verwaltung einer Präsidentenstelle die Rede ist. — Nicht zu gedenken, daß dergleichen Präsidentenstellen, wenn sie überhaupt länglich beibehalten werden, gar leicht bloß als Stülk und Putz benutzt werden können, was schon so fern von einem activen Präsidenten, nicht nur einem „praeside honorario“, die Rede sein soll, schlechterdings unmöglich gemacht werden muß.

5) Dem Präsidenten sind natürlich, wenn er wirkend sein kann, bedeutende Vorrechte vor allen übrigen Mitgliedern einzuräumen. Und wirklich giebt es wohl keine Akademie in der Welt, wo dem Präsidenten theils durch Gesetz, theils durch alte Observanz größeres Vorrechte eingeräumt wären, als bei der unsrigen, indem bisher nicht bloß die Ernennung der Adjuncten, sondern überhaupt die Aufnahme jedes neuen

Mitglieder, die Beurtheilung der Druckwürdigkeit eingetandter Abhandlungen, die Disposition über die Einkünfte der Akademie u. s. w. einzig und allein von seinem Gutdünken abhing; ohne daß er zuvor mit irgend jemanden zur Rücksprache zu nehmen Ursache gehabt hätte; so daß also der Präsident bei unserer Akademie ein und alles, und lediglich von seinem guten Sinn und seiner Thätigkeit das Wohl und Wehe der Akademie abhängig ist.

Man begreift auch wohl, daß bei einer Akademie, deren Mitglieder so sehr zerstreut sind, und bei welcher es keine sogenannten residirenden Mitglieder giebt, es kaum anders seyn kann; und wer es mit der Sache gut meint, wird daher nicht darauf danken, etwa durch mannigfache Einschränkungen den Präsidenten zu hemmen und zu lähmen, und seine ohnehin beschwerlichen Geschäfte noch beschwerlicher zu machen, sondern wird vielmehr dazu stimmen, daß wenn etwas erdacht werden kann, wodurch sich das Vertrauen der Mitglieder zu ihrem Präsidenten noch im höheren Grad ausdrücke, dies seinen Verweichten möge beigelegt werden, mit Erinnerung an das Hallerische Wort, das sich hier mit kleiner Umänderung wohl anwenden läßt: „wer frei darf handeln, handelt wohl.“

Dies gilt jedoch nur von einem Präsidenten, der nach einigen Jahren seine Stelle niedezulegen und von der Verwaltung derselben Rechenschaft zu geben hat. Denn auf der andern Seite ist es nicht zu longmen, daß solche beherrschende ausserweltliche und wesentliche Vorrechte, wenn sie lebenslänglich dauern, in der gelehrten Republik der Natur der Sache nach gebässig werden müssen; man mag bei dem Gebrauch derselben sich anstellen, wie man will. Hierzu

kennt noch die gegenseitige Spannung unter verschiedenen deutschen Provinzen *) , welche nur alsdann der Akademie nichts schadet, sondern, welcher entgegengewirkt wird, wenn, wie es schon die ältesten Stifter unsers Vereins beabsichtigten, bald in dieser bald in jener Provinz das Präsidium seinen Sitz hat, und wenn etwas in dieser Beziehung ein nicht so gar seltener Wechsel Statt findet, wie dies bisher, keineswegs im Sinne der uralten Gesetze, der Fall war.

6) Schon darum also, weil dem wechselnden Präsidenten mehr Freiheit zugestanden und auf mehrseitige Unterstützung desselben, gerechnet werden kann, mag derselbe, wenn er nur eine bestimmte Zeit lang sein Amt verwaltet, mehr leisten, als wenn er es für Lebensdauer beibehält. Dazu kommt doch, daß bei einer auf gewisse Jahre beschränkten Amtsführung eine concentrirte Thätigkeit Statt zu finden pflegt, während bei lebenslänglich erhaltenen Directorialstellen das Verschieben in Ansehung der Pläne zur Beförderung eines gaten Zweckes nicht so schadet. Ja es könnte wohl leicht bei den einzelnen deutschen Regierungen dahin gebracht werden, daß ein Präsident, während seiner auf einige Jahre beschränkten Amtsführung, in Beziehung auf seine sonstigen Berufs-

*) Der alte Fluch des Tacitus: „maneat hic populo odium sui ipsius“ haftet selbst auf unserer Litteratur. Wenn das besser werden soll, so muß irgendwo der Anfang gemacht werden und wo mehr, als in einer Wissenschaft, bei welcher durch die Antworten der Natur auf unsere Fragen, gleichsam mit göttlicher Stimme, alle Sachigkeiten entschieden werden?

Schäfte irgend eine Erleichterung erhielt, und desto mehr für die Akademie wirken zu können.

7) Dieser vorgeschlagene Präsidentenwechsel kann auch allein der Akademie eine Gewährleistung des Fortbestandes in ihrem eigenthümlichen Geist als Deutsche, keiner einzelnen Provinz angehörige, Akademie seyn, während dagegen lebendige Präsidien (so gut, als sie nach dem ihnen verliehenen hohen Vollmacht dieselbe, gemäß dem Zeugnisse ihrer Geschichte, (sowohl einschlafen lassen konnten) sie wohl endlich, wenn z. B. mehrere derselben der Reichs nach residirende Mitglieder irgend einer bedeutenden Localakademie sind, mit reinen, solches kombiniren und zuletzt verschmelzen lassen könnten. Es ist ihr daher zur Erhaltung des einzigen Instituts die Bedingung, um aus welcher Reichsverfassung noch übrig bleibt, und zwar von Erhaltung desselben nicht als Reliquis, in klassischer Form nach, die sich selbst Schattangestalt noch angehören kann, sondern zur Erhaltung desselben als eines lebendigen Ganzen, als nicht zerfallendem Buchstaben, der da tütet als dem Geiste nach, erfassen, mit männlicher Festigkeit bewahren und in wachsender Vollkommenheit der Nachwelt überliefern sollen.

8) So allein aber werden wir es dahin bringen, die allgemeine Theilnahme der Nation, und daher von mehreren Seiten Beiträge und Unterstützungen, für diese unsere deutsche Akademie zu gewinnen, wenn alle die verschiedenen Provinzen des Vaterlandes schon dadurch für sie ins Interesse gezogen werden, daß das Präsidium in ihnen, wie dies wirklich schon die Grundverfassung wollte, abwechselnd seinen Sitz hat, und es den Präsidenten zur Pflicht gemacht wird, wel-

ehe sie jedoch, ohnehin sich selbst anlegen werden, die ihnen jedesmal eigenthümlichen Verbindungen zu benutzen, um bedeutende Gönner und Freunde der Wissenschaft zu reichen Stiftungen zum Besten der Akademie zu veranlassen.

9) Wirklich war auch schon die alte Observanz auf einen öfteren Präsidentenwechsel berechnet, weil diese Stelle bisher bloß bejahrteren Männern übertragen wurde, die ihre Erfahrungen zum Besten der Akademie benutzen sollten. — Die Ausdehnung der Wissenschaft hat gemacht, daß solche Erfahrungen (es kann nicht mehr von bloß, ärztlichen, die Rede seyn) zu einseitig sind und daher weniger nützen, als jugendliche Kraft und Thätigkeit. Wenn wir auf diese gehen, bei der Wahl eines jüngeren Präsidenten, so dürfen wir den andern Gesichtspunct, welcher bei der Wahl älteren eintret, nicht übersehen, nämlich das gegenseitige Eiferrecht der Provinzen entfernt werde, welche das bejahrtere Alter, das ohnehin einen öfteren Präsidentenwechsel herbeiführt, weniger traf. Schon aus diesem Gesichtspunct ist also obiger Vorschlag bloß als eine Uebersetzung der Constitution auf den Standpunct der neuesten Zeit, als eine Uebersetzung derselben in die neuere Sprache zu betrachten.

Uebrigens muß ausdrücklich bemerkt werden, daß alles, was hier geschrieben steht, im freundlichsten Einverständnisse mit dem gegenwärtigen Präsidenten den Mitgliedern der Akademie vorgelegt wird, und daß, wie schon aus seinem Vorwort hervorgeht, von seiner Seite dem vorgeschlagenen Präsidentenwechsel kein Hinderniß im Wege steht.

zu Leipzig am 17ten März 1804

H. Von den Adjuncten des Präsidiums.

1) In jeder deutschen Provinz soll wenigstens ein Adjunct des Präsidiums seyn. Schon die uralten Gesetze (a. Lex VIII.) verlangen, daß nur ein Adjunct in der Nähe des Präsidenten wohne, die übrigen aber zerstreut (*dispositi ac distributi per loca*), um desto leichter die vielseitige litterarische Verbindung zu unterhalten.

2) Es sollen Adjuncten da seyn aus jedem einzelnen Hauptzweige der Naturwissenschaft.

3) Die Gründe, weswegen ein Wechsel der Präsidentenstelle zu wünschen ist, lassen sich wohl nicht auf die Stellen der Adjuncten geradezu anwenden, da die Zahl derselben unbestimmt ist, und der Präsident statt derer, welche entweder durch angehäufte Amtsgeschäfte, oder durch Alter, oder durch sonst eingetretene Ermattung des Eifers, gehindert sind, thätig Theil zu nehmen an den Arbeiten, neue Adjuncten wählen kann. Ja es wird sogar zur Erleichterung des neuen Präsidenten dienen, wenn ihm alte Adjuncten vom vorigen Präsidio noch zur Seite stehen. Indess da eigentlich alle diese Vorschläge aus dem Grund hervorgehen, recht viele thätige sich näher für unsere Akademie interessirende Männer in allen Provinzen Deutschlands zu gewinnen, wozu es beizutragen scheint, wenn jedem Mitgliede derselben der Zutritt zu jeder Stelle bei der Akademie, zu deren Verwaltung es Lust und Liebe fühlt, offen steht, und wenn diese zwar nicht so gar selten, sondern mehrmals der Fall ist: so erklärt wenigstens der Unterzeichnete sich bereit, zugleich mit dem Präsidenten nach einigen Jahren seine Stelle niederzulegen, ohne indess dem Urtheil ir-

gend eines der übrigen Adjuncten dadurch vorbeugen zu wollen.

A n m e r k. 1. Der Präsident, welcher sein Amt niedergelegt hat, bleibt noch während der Amtführung seines Nachfolgers Vicepräsident, und die Adjuncten, welche dasselbe thaten, bleiben Coadjutoren der neugewählten Adjuncten, damit es der Akademie, wenn einer gehindert ist, als da andern fähigen seine Stelle vertretenden Arbeitern fehle.

A n m e r k. 2. Die äußeren Auszeichnungen welche dem Präsidenten und einem seiner Adjuncten vom deutschen Kaiser vorwärts verliehen wurden, beziehen sich allerdings auf die *lebenstängliche* Dauer ihrer Aemter, weil man dergleichen Auszeichnung nämlich nicht so vielen theil werden lassen. Worin dieselbe besteht, ist zu lesen in *Büchneri Historia Academiae sacri Romani Imperii Leopoldinae - Carolinae* pag. 369. „Quibus multiplicibus infatigabile occupationibus, heifet es nach Aufzählung aller dem Präsidenten der Akademie gesetzlich zukommenden Obliegenheiten, *quantquam ita semper vacaverunt Praesides, ut Academiae commoda privatis necessitudinibus haberent potiora, acquissimus tamen benignissimusque Imperator Leopoldus, nullum in ipsos voluit edere exemplum, praemia quanta bonos manent; iisdemque, et praecipuis ipsorum adjutoribus, Ephemeridum Directoribus, sacri Romani Imperii Nobilibus, Archiatrorum atque Comitum, quos dicunt, Palatinorum Caesarorum titulos praerogativasque, itemque Insignia Academici usum liberalissime indulgentissimisque concessit: quibus*

262 Verhandlungen der L. C. Akademie

„*Dei vultus memore, idem munificentissimus Caesar, Carolus septimus, Consiliariorum Caesararum addidit dignitatem.*“

Diese Würden und Privilegien sind nicht bloß dem deutschen Kaiser als solchem ausgesprochen worden, sondern es ward die Gültigkeit derselben auch für die kaiserlichen Erbstaaten durch ausdrückliche Erklärung beigelegt, so daß also die selben nicht zu gleicher Zeit mit der deutschen Kaiserwürde als erloschen betrachtet werden können.

Wir gehen jedoch gerne zu, daß es durch den Sinn der neuern Zeit selbst größtentheils ihren Werth und ihre Bedeutung verloren haben, und dem Gelehrten höchstens (was schon in gewissen Verhältnissen wichtig werden kann) als Waffe dienen mögen gegen Eitelkeit und Indifferenzität (ergötzt ein Geschäftsmann etwa, welcher (was zum Glück) besonders bei jüngeren Männern nicht leicht mehr der Fall seyn wird) unedel genug ist, nach dergleichen Ausserlichkeiten die Antiquität oder Unartigkeit seines Honors abzumessen. — Uebrigens kann auch die Seltenheit einer Sache ihren Werth erhöhen. Das ist nicht zu verkennen, vielmehr (zum Beweise) wie weit öfter man in älterer Zeit in der Wissenschaft zu sehen sich bestrebt, als solches neuerdings, wo man ihr höchstens noch zur Nothdurft Geld zugestehet, der Fall zu seyn pflegt vorzüglich hervorzuheln, daß hier einzig und allein in Deutschland (wie verirrt unter der Vielzahl vornehmer militärischer und Staatsämter) ein rein wissenschaftliches Amt vorkommt, mit dessen Verwaltung der Kardinalstadenkanzler beauftragt ist.

Indem das Präsidium hütet, wech-
 selt, ist es auch freilich der Präsident für seine
 Person gewisse *lebensthingliche* Auszeichnungen
 Vorsicht, daher diese bleiben dennoch für immer
 und unverlöst der „*patronamoralis*“ des Präsi-
 denten (mit diesem) Einzeichnen als so lang, er im Amt
 ist. Außerdem ist es auch der Gesellschaft unbe-
 zweifelnd ganzold. alten Boten, die, gemäß dem
 Beschlusse aller deutschen Mitglieder, einig Mann,
 der sich aus die Akademie durch besondere Thä-
 tigkeit „große Verdienste“ erworb, zum „*Placis*
honorarius“ auf Lebensdauer zu wählen und auf
 ihn alle die alten Auszeichnungen, so weit, diesel-
 ben noch, in neuerer Zeit, Gältigkeit und Bedeu-
 tung, haben können, übertragen, ohne daß ihn
 darum auch die Lasten des Amtes treffen müßten,
 welche die activen Präsidenten (oder dann, wenn
 man will, Vicepräsidenten) auf sich nehmen. Und
 selbst diese activen und eben darum (weil diese
 gesetzmäßig zur Würde gehörige Activität nicht
 für Lebensdauer verbürgt werden kann) nur für
 eine bestimmte Zeitgewählten Präsidenten können
 dennoch, so ferne sie jenseit, in der so eben be-
 bracht, Stelle, angegeben, Bedingungen, (als
 die Gründe aller Auszeichnungen, zur Befriedigung
 der Gesellschaft, in besonders hohem Grade, Ge-
 nüge geleistet — durch immer, nach Verlaufe der
 gesetzlichen Zeit, wieder, etliche Wahl (zu ih-
 renhinglichen) Präsidenten, werden. Sonach wird
 also, bei der vorgeschlagenen neuen Einrichtung,
 dem alten Gesetz unserer Akademie, mit Berück-
 sichtigung eines Grundes, nur um so vollkomme-
 ner, Gältigkeit geleistet; so wie dann, überhaupt

nicht selten der Fall eintritt, daß bei veränderten äußern Verhältnissen der wahre Geist einer Sache nur zu erhalten, oder zu retten ist durch Veränderung ihrer äußern Erscheinung; welche so gar hier ganz unverändert in allen den Fällen bleibt, wo es dem Zwecke der Gesellschaft gemäß gefunden wird, statt eines neuen immer wieder das alte Präsidenten zu wählen. Ich glaube, daß gegen diese Deduction der neuen Einmütigkeit der alten, ihrer Rechtsmäßigkeit und Gesetzmäßigkeit nach, schlechterdings nichts einzuwenden sey.

Uebrigens ist hier ohnehin lediglich davon die Rede, dem Ziele der Akademie, ein thätiges auf gegenseitiges Interesse gegründetes Zusammenwirken der Naturforscher in unserm Vaterlande zu begründen, näher zu kommen.

Zu diesem Zweck aber ist auch zu sprechen

2. Von akademischen Versammlungen der Naturforscher Deutschlands.

Beförderung einer gegenseitigen Verbindung der Naturforscher Deutschlands ist, wie schon gleich anfanglich herausgehoben wurde, der Hauptzweck dieser deutschen Akademie. Wir haben auch diesen Gegenstand, worin eigentlich das wahre Wesen unseres akademischen Vereins besteht, nun, wenn wir im Geiste der Begründer desselben handeln wollen, mit Berücksichtigung auf die gegenwärtig dargebotenen Mittel, diesen Hauptzweck der Akademie am leichtesten und vollkommensten zu erreichen. Jedermann giebt zu, daß sonst die briefliche Verbindung in Deutschland sehr erleichtert war, wäh-

rend diese nun schwerer, wenigstens kostbares, ist. Dagegen ist aber nun, was sonst weit weniger der Fall war, das persönliche Zusammenkommen erleichtert, theils durch die Vervollkommnung der Straßens und manche andere Bequemlichkeiten des Reisens, die in älterer Zeit fehlten, theils durch den Sinn der Gelehrten selbst, die nicht mehr so schwer, wie sonst, von ihrem Studierzimmer zu entfernen sind, sondern bei denen es eine Art von Liebhaberei geworden ist, Reisen zu machen, eine Neigung, welche nicht anders als höchst vortheilhaft der Naturforschung seyn kann.

Im Geiste der Stifter unserer Akademie müßten wir daher jene nun nicht mehr ausreichenden, ja sogar in mehrerer Hinsicht erschwerten, brieflichen Unterhaltungen, nöthwendig persönliche Zusammenkünfte anschließen, in derselben Art, wie diese von den Schweizerischen Naturforschern jährlich gehalten werden.

Ich schlage vor, alle zwei Jahre solche zu veranstalten.

Der Ort dieser Versammlung braucht nicht jedesmal der Ort zu seyn, wo der Präsident wohnt (doch muß dieser durch irgend ein Mitglied die Anordnung zum Empfange der übrigen treffen), sondern es werden am besten große Städte gewählt, wie Berlin, München, Wien, überhaupt Orte, wo eine gelehrte Apparate für Naturwissenschaft sich vorfinden, und wohin also der Gelehrte zu reisen, ohne die Lust und Interesse hat.

Der Zweck dieser Versammlungen ist analog dem, welchen die Naturforscher der Schweiz bey den ihrigen haben:

a) Es wird ein vom Präsidio (d. h. dem Präsidenten mit seinen Adjuncten in allen einzelnen Fächern) verfaßter Bericht über die Fortschritte der Naturwissenschaft in Deutschland gelesen. Die Mitglieder sind aufzufordern Zusätze und Bemerkungen beizufügen, welche ihnen nöthig scheinen. Der Bericht wird alsdann gedruckt.

b) Es geht schon aus dem gleich anfänglich angeführten Gesetze so deutlich hervor, daß unsere Akademie sich nicht bloß einseitig um die Abhandlungen bekümmert, welche ihr zur Mittheilung in ihren Denkschriften (Actis) vorgelegt werden, sondern jedes gelehrte naturwissenschaftliche Werk eines ihrer Mitglieder unterstützt, mag dieses publicirt werden, wo und wie es will. Die vorgeschlagenen Zusammenkünfte können selbst bequem auch dazu benützt werden, um die vom Präsidenten vorbereitete Auswahl aus den eingesandten Abhandlungen den versammelten Mitgliedern vorzulegen, ehe der Druck eines neuen Bandes der Denkschriften beginnt.

c) Der wichtigste Zweck aber dieser Versammlungen soll, weil Antropie in der Naturwissenschaft die Hauptsache ist, Vorzeigung und Prüfung neuer Beobachtungen und Versuche seyn.

Hünftighin, wenn die durch nachher vorzuschlagende Mittel vermehrten Einkünfte der Akademie es erlauben, soll denen, die ausgezeichnete neue Erfindungen mittheilen, oder Abhandlungen vorlegen, welche den Beifall der Akademie im hohen Grade verdienen, oder auch sonst ausgezeichnete medicinische und naturwissenschaftliche Schriften in unserm Vaterland herausgegeben haben, bey einer solchen Versammlung eine den Dank der Gesellschaft ausdrückende Beloh-

nung, oder sonst irgend eine ehrenvolle Auszeichnung anerkannt werde. Vorläufig mögen wenigstens den Beifall der Akademie zu erkennen gebende Schreiben dienen, welche bei einem noch ungedruckten ihr mitgetheilten und von ihr behobten Werke so abgefaßt seyn sollen, daß sie demselben vorgedruckt werden können, wenn solches der Verfasser, oder Verleger, für gut findet.

Es gehört nothwendig zum Begriff einer Akademie, (was eben bei jenen zweijährigen Zusammenkünften der Naturforscher vorzüglich beabsichtigt wird) daß in ihr mehrere Männer von ganz demselben Fache sich zusammen finden, damit die im geschlossenen Kreise gehaltenen Vorlesungen nicht bloß zu Selbstgesprächen werden und bei zur Beurtheilung mitgetheilten Abhandlungen nicht lediglich eine einzige Stimme es sei, welche darüber entscheidet. Unsere Gesellschaft hat so zahlreiche Mitglieder in jedem Fache, daß in wichtigeren Fällen, wenn das Urtheil zweier zur Beurtheilung einer eingesandten Schrift aufgeforderten Gelehrten nicht genügen sollte, sehr leicht noch andere von ganz demselben Fache zur Revision des Urtheils vom Präsidenten aufgefordert werden können. Ebenso finden sich bei Akademien in Städten wie Paris und London von selbst immer mehrere Männer desselben Faches zusammen. Ganz anders aber ist es in diesem Punkte bei den meisten mitunter weit reicher, als die Londner, ausgestatteten Localakademien in unserm Vaterlande. Und eben deswegen sind solche größere, akademische Versammlungen der Naturforscher, wie sie hier beabsichtigt werden, um das schnellere Durchdringen des Wahren und Rechten zu befördern, als sehr dringendes Be-

dürft für deutsche Wissenschaft, wenn diese mehr Unabhängigkeit von dem sie öfters nur durch vereinte Stimmenzahl übertäubenden Auslande gewinnen soll.

In so hohem Grad ist bisher der Mangel an einem wissenschaftlichen Vereinigungspuncte nachtheilig der Naturwissenschaft in Deutschland gewesen, daß die wichtigsten Entdeckungen und Erfindungen oft viele Jahre lang in einem unverdienten, Erfindungen und Erfinder niederdrückenden, Dunkel blieben. So mußten die Gesetze eines *Richters* (des *Keplers* der Chemie) erst ins Ausland übergehen, um im Vaterland endlich anerkannt zu werden. So würden die herrlichen Entdeckungen von der Lichtpolarisation schon seit einigen Decennien bekannt seyn, wenn man den merkwürdigen Erfahrungen des Pfarrers *Schülen* die verdiente Aufmerksamkeit gewidmet, ja nur angesehen hätte, was er vorlegte, weil dadurch schon selbst das Nachdenken wäre erregt worden. So wissen wir zur Stunde noch nicht recht, was von *Winterl's* Versuchen zu halten sey, wozu bloß nöthig gewesen wäre, daß man ihn gebeten hätte, sie einigen zur Untersuchung der Sache von einer deutschen Akademie beauftragten Naturforschern selbst vorzuzeigen *). Ich

*) Ich bitte mir nicht die Deutung unterzuschreiben, als ob ich diese Versuche geradezu in Schutz nehmen wolle. Ich habe der Wiederholung mehrerer derselben viele Zeit gewidmet und sie sind mir eben so wenig als irgend einem andern gelungen; aber dennoch kann ich denen nicht beistimmen, welche durch das Urtheil der französischen Akademie, die bei ihrer Prüfung keinesweges mit der sonst gewohnten Umkehr zu Werke ging, die Acten hierüber gleichsam für geschlossen halten.

bin gewiß, daß jedes von den Mitgliedern der Akademie diese Beispiele mit neuen aus seinem Fache ergänzen wird vermehren können, und zwar mit viel zahlreicheren, als solche von andern Ländern anzuführen sind, was uns so unentschuldig, da selbst das unbedeutende Ausländische nicht selten in Deutschland eine übertriebene Beachtung findet.

f) Es versteht sich, daß diese Versammlungen auch benutzt werden zur gemeinschaftlichen Berathung über alle wichtigen Angelegenheiten der Akademie z. B. wenn ein neuer Präsident gewählt werden soll und neue Adjuncten desselben, wozu die nicht anwesenden Mitglieder ihre Stimme schriftlich einzusenden haben.

Schon der Zweck dieser Versammlungen macht übrigens den Präsidentenwechsel nothwendig, indem wohl schwerlich es gewünscht wird, daß ein und derselbe Gelehrte, so schätzenswerth er sey, da er doch immer nur ein einziges Fach umfassen kann, beständig hiebei den Vorsitz führe. Es wird genug seyn, wenn, während bei den Schweizern in jeder Jahresversammlung ein neuer Präsident gewählt wird, bei uns ein und derselbe Präsident zwei solchen Versammlungen vorstehe und also vier Jahre lang sein Amt verwalte. Er kann indeß, wie sich von selbst versteht und wie schon erwähnt wurde, nach diesen vier Jahren wieder aufs Neue durch die eingeholten Stimmen aller deutschen Mitglieder gewählt werden, so wie dies gleichfalls bei den Adjuncten der Fall ist.

g) Auch dies ergibt sich von selbst, daß jeder, welcher an der gewöhnlichen Ort ir end einer solchen Versammlung zu entfernt seyn sollte, um dahin zu reisen,

370 Verhandlungen der L. C. Akademie

schriftlich einsenden wird, was er vorzulegen wünscht. Es kann hier natürlich nicht, so wenig als solches in der Schweiz der Fall, von Entschädigung der Reisekosten die Rede seyn, sondern es muß darauf gerechnet werden, daß Gelehrte, besonders Naturforscher ohnehin wohl alle zwei Jahre eine Reise machen und Städte, welche manches für ihr Fach Interessantes enthalten, besuchen mögen. Vermehren sich indeß einmal die Einkünfte der Akademie, so wird es gut seyn, die Sitte anderer Akademien nachzuahmen, der gemäß die an den Arbeiten theilnehmenden Mitglieder für jede einzelne Sitzung eine Denkmünze erhalten. Diese Denkmünzen sollen von Golde seyn, im Werth einer Ducate wenigstens ausgeprägt, mit dem Symbol der Akademie auf der einen Seite und auf der andern (so ferne dazu die erforderliche Genehmigung eingeholt) mit dem Bildnisse eines ihrer erhabenen Beschützer bezeichnet, in dessen Hauptstadt der akademische Verein Statt findet. Sie sollen aber zunächst nur denjenigen Mitgliedern, die aus einiger Entfernung zu dem Verein herbeikamen, überreicht werden.

Uebrigens ist es nöthig, damit jeder wisse, was er in wissenschaftlicher Hinsicht zu erwarten habe, und wenn über etwas entschieden werden soll, wobei alle Mitglieder zu hören sind, wenigstens schriftlich seine Stimme abgeben könne, daß der Präsident durch ein Programm vorher die Hauptgegenstände bekannt mache, über welche, gemäß den ihm zuvor mitgetheilten Nachrichten, verhandelt werden soll in jenen Versammlungen. Diese werden jedesmal auf den Zeitraum von höchstens 10 — 14 Tagen sich beschränken. Während dieser Zeit sind täglich Sitzungen zu halten, die sich theils auf die der Gesellschaft eigenthümlichen,

theils auf allgemein wissenschaftliche Angelegenheiten beziehen. In den ersteren giebt der Präsident Rechenschaft von dem, was er bisher zum Besten der Gesellschaft gethan habe; dasselbe liegt den Adjuncten ob; neue Mitglieder werden gewählt, Vorschläge zum Besten der Gesellschaft angehört und geprüft. Zu den letzteren, lediglich für wissenschaftliche Vorträge bestimmten, Sitzungen können auch Fremde, jedoch von Mitgliedern eingeführt, Zutritt haben. An jede Sitzung reiht sich eine bloß zur freien wissenschaftlichen Unterhaltung bestimmte Gesellschaft, Mitglieder, welche mit der Prüfung neuer der Akademie vorgelegten Erfindungen u. s. w. beauftragt sind, treten besonders zusammen und erstatten dann, wenn die Arbeiten auch nicht sogleich ganz beendigt werden können, wenigstens einen vorläufigen noch nicht zu publicirenden Bericht in einer der letzten Sitzungen *).

*) Dergleichen und zwar nicht bloß vorläufige, sondern zur öffentlichen Mittheilung bestimmte Berichte werden sehr zahlreich zu erstatten seyn bei jeder solchen Jahresversammlung. Denn wir setzen voraus, daß keine wird veranstaltet werden, ohne daß eine Anzahl Vorarbeiten in dieser Beziehung ihr voranging, unternommen von Mitgliedern, welche der Versammlung der Akademie entweder persönlich beiwohnen wollen, oder doch geistig (durch eingesandte, sey es aus eigener Wahl von ihnen übernommene, oder ihnen aufgetragene Arbeiten) dabei gegenwärtig zu seyn wünschen. Unter den aufgetragenen Arbeiten sind übrigens keine andern zu verstehen, als die aus dem Begriff einer Akademie selbst hervorgehenden, d. h. Prüfung neuer ihr mitgetheilte, oder auch nicht mitgetheilte, aber für die Wissenschaft besonders interessanter.

Der Präsident hat den Ort der Versammlung in seinem Programme zu bestimmen, so wie die Zeit

Entdeckungen und Erfindungen; so wie der an die Akademie eingesandten Abhandlungen. Die Prüfung der letzteren liegt zunächst dem Präsidenten mit seinen Adjuncten in den einzelnen Fächern ob; doch können öfters zweckmäßig auch andere Mitglieder dazu eingeladen werden. Was neue Erfindungen und Entdeckungen anlangt: so werden die in der Nähe des Entdeckers oder Erfinders wohnenden sachkundigen Mitglieder zunächst vorzuziehen, das Neue sich vorzeigen zu lassen und es unbefangenen zu prüfen. Solche Prüfungen (hinichtlich derer die seit den ungerigen ziemlich gleichzeitig gestiftete französische Akademie gewifs zum Vorbilde genommen werden darf) können aber auch einzelnen Mitgliedern geradezu vom Präsidio aufgetragen werden; ja dasselbe ist dazu sogar verpflichtet durch das schon öfters erwähnte 10. Gesetz unserer Akademie, welches ganz ausdrücklich gerichtet gegen den uns Deutschen so oft schon vorgeworfenen Fehler einer Nichtbeobachtung des lateinischen (*in nihil nisi aliena mirantur*) sagt selbst ein *Leibnitz* von seinen Landsleuten), woraus gegenseitige Absonderung, statt der von unserer Akademie den Naturforschern zum Gesetz gemachten freundlichen Unterstützung hervorgeht, — Ohne solche auf Prüfung des Neuen hingerichtete Vorarbeiten der Mitglieder könnte auch unmöglich der vom Präsidio geforderte zweijährige Bericht über die Fortschritte der Naturwissenschaft in Deutschland mit der gehörigen Gründlichkeit gegeben werden. Denn so wenig unsere Akademie, gleich einer andern bekannten Societät, es sich zum Gesetze gemacht hat „blos Thatsachen nicht Theorien“ (das würde, wenn es möglich wäre ein solches Gesetz streng zu befolgen, im Grunde heissen „blos Geistloses, nichts Geistiges“) zur Sprache

derselben. Am besten wird jedesmal dem Monat gewählt, in welchen der Geburts- oder Namenstag eines Monarchen fällt, in dessen Hauptstadt sich die Naturforscherversammlung abhalten wird. Die Akademie zugleich als die höchste Behörde der Wissenschaften zu betrachten, welche durch eine ganze Reihe von wissenschaftlichen Sitzungen

Auf das übrige, den uralten Gesetzen unserer deutschen Akademie der Naturforscher gemäß, alle im Vaterlande zerstreuten Sammlungen von jedem Mitglied um so leichter benutzt werden können, habe ich noch zu sprechen

Die Akademie hat die Ehre, dass sie

3. Von der Anstellung junger hoffnungsvoller Männer unter dem Namen von Gelehrten

Die Akademie hat die Ehre, dass sie...
jede naturwissenschaftlichen Theorie vor Allem auf die Richtigkeit der ihr zu Grunde liegenden Thatachen ankomme, deren Prüfung also zunächst und vorzüglich den Akademien obliegt. Mit Recht ist es zu fordern, dass nicht das Neue, welches in Deutschland zur Sprache kommt, nicht mehr so lange, wie bisher, gleichsam in der Schwebe bleiben, sondern, wenn es sich bewährt hat, wirklich angenommen werden möge; was wiederum durch die Akademie zu bewerkstelligen ist.
Zur Förderung der Naturwissenschaft ist es notwendig, innerhalb eines Jahres, oder auch zweier Jahre, ein gründliches und gediegenes, auf unbefangener Prüfung der

der Mitglieder (Adfuncti, seu coopera-
tores Academicorum).

Diese sind den Mitgliedern, nach den von jedem einzelnen selbst zu machenden Vorschlägen, beizugeben; und unter ihrer Leitung in wissenschaftlichen Angelegenheiten der Akademie thätig zu seyn.

Das Ausland ist uns nicht selten bei gelehrten Arbeiten überlegen in der Menge junger thätiger Theilnehmer, welche Vorarbeiten, oder Besorgung übernehmen von Nebendingen, die dennoch zur Zierde des Ganzen gehören; Gehülfen, wie solche ein Gelehrter in London und Paris gar leicht zu finden Gelegenheit hat. Die Menge von Amtsgeschäften, womit gewöhnlich die deutschen Gelehrten überhäuft sind, machen es schwer, daß dem vorhin angeführten 10. Gesetz unserer Akademie Genüge geleistet werde, wenn nicht den Mitgliedern, wie eben der Vorschlag gemacht wurde, Gehülfen beigegeben sind, welche unter ihren Augen sich den nöthigen Vorarbeiten unterziehen, die zu irgend einer naturwissenschaftlichen Untersuchung, dem Gesetze 10 gemäß, etwa gewünscht werden mögen. Junge talentvolle Männer, welche sich bekannt zu machen suchen, werden solche Arbeiten mit Vergütigen übernehmen (während eines von den Mitgliedern der Akademie bloß sie dabei leitet, und durch die nöthige Revision Gewährleistung für die Güte der Arbeit giebt.) wenn nur der Herausgeber eines Werks sie diesem in der Art einverleibt, wie das Gesetz es verlangt „*facta honorifica communicatorum et communicantis mentione.*“

Solche Gehülfen der Mitglieder sollen das Recht

haben das Symbol *) der Akademie zu tragen, und erwerben sich durch gelehrte, der Akademie nützliche Arbeiten das Recht, als Mitglieder bei dem Präsidio in Vorschlag gebracht zu werden. Sie sind auch als Zuhörer willkommen in den vorhin erwähnten akademischen Versammlungen.

Ich komme nun

II. auf das Aeußere der Einrichtung unserer Akademie.

1. Unsere Akademie hat keine Einkünfte nöthig zur Besoldung irgend eines ihrer Mitglieder, indem bey derselben alle Aemter durchaus unentgeltlich verwaltet werden sollen **).

*) Quilibet Academicus, sind die Worte des 21. Gesetzes, gestet *Symbolum Academicas*, scilicet *annulum aureum*, in quo loco *gemellae* sit *liber apertus*, in *cujus una facie* *orbis radius* e *nube illustratus*, in *altera* *Leiffima* *academicam*: *Nunquam otiosus*, *inscripta* sint; *Librum* ab *utroque latere* *serpentes*, *corpore et cauda* *circa annuli* *circulum* *circumrotati*, *ore* *teneant*, *non tam ut ornamentum* *ordinis* *sit*, *quàm incitamentum* *ad officium* *serio et fideliter* *exequendum*.

**) In Zeiten, wo man selbst wohl einen Mann von Gewicht, der es sollte wissen, fragen hört: „was nützen Akademien?“ kann es für diejenigen, welche es wissen, was sie nützen und unter welchen Bedingungen sie nützen, gewissermaßen ein Ehrenpunct werden, unentgeltlich dergleichen Aemter zu verwalten. — In dieser Beziehung geht unsere Akademie von ähnlichen Grundsätzen aus, wie die mit ihr fast gleichzeitig entstandene *royal Society* in London,

2. Sie hat keine ihr eigenthümlichen Sammlungen nöthig, indem durch ihre in ganz Deutschland verstreuten Mitglieder, gemäß den oben angeführten Einrichtungen, alle in unserm Vaterland irgendwo befindlichen gelehrten Hülfsmittel ihr zu Gebote stehen.

3. Aber darauf ist zu sehen, daß diese gelehrten Hülfsmittel sich überall in allen Städten vermehren mögen, und eben deswegen ist es allen Mitgliedern der Akademie zur Pflicht zu machen, in ihrem Kreise dahin zu arbeiten, daß zum Ersatz für die reichen und schönen Sammlungen, welche ehemals in den Klöstern waren, städtische Museen entstehen mögen, wie man diese in allen bedeutenden Städten Englands findet, d. h. nicht bloß literarische Museen, sondern auch ein der öffentlichen Benutzung dargebotenes physisches Cabinet und chemisches Laboratorium *)

Grundsätze, die schon in der Benennung Society, angedeutet sind. Hievon mehr bey einer andern Gelegenheit. —

*) Das erste Museum der Art war zu Philadelphia. In ihm wird durch dessen Hülfe, hat der Buchdrucker Franklin, von dem es mit einigen Freunden gestiftet wurde, seine schönen elektrischen Entdeckungen gemacht. Diese ist genug gesagt, um Freunde der Wissenschaft zur Begründung ähnlicher Museen einzuladen. Und dardiebst zu Orten, wo man solches am wenigsten erwarten sollte, sehr gut bewahrte (conservirte) physikalische Cabineten stehen, die, gleich den Nürnberger Schaukuchen, nur zum Ansehen, nicht zum Gebrauche bestimmt scheinen: so ist es um so nöthiger, daß es, neben diesen schwer zugänglichen, (ich möchte sagen: geheimen, im vornehmen Sinne des Wortes) auch öffentliche Cabineten geben möge, worin regelmäßig, ja täglich, gearbeitet werden kann und darf. —

4. Uebrigens hat demnach unsere Akademie, deren Einkünfte bisweilen ziemlich klein sind, größere Nothwendigkeit zu veranstalten, so wohl zu Preisaufgaben, für welche schon durch eine Stiftung gesorgt ist und die überhaupt eigentlich nur bei besonderer Veranlassung gegeben werden sollten, als vielmehr zur Belohnung aller ausgezeichneten Entdeckungen und Erfindungen, welche in Deutschland gemacht sind und entweder unmittelbar oder mittelbar zu ihrer Kunde gekommen sind, so wie zur Honorirung interessanter in ihre Denkschriften aufzunehmender Abhandlungen, wozu wir nun diesen Fonds für die Akademie zu gewinnen beyen, dazu selblich zwei Hülfsmittel mit uns selbst vereinigen

I. Stiftungen *

auf welche diese uralte deutsche Akademie, wenn

Ich werde über diesen Gegenstand mehr mittheilen Gelegenheit haben, wenn ich in meinen Reisebemerkungen über Frankreich, England und Holland, von deren Herausgabe ich bisher durch zufällige Hindernisse abgehalten wurde, auf die royal Institution und andere ihr ähnliche

Anstalten zu sprechen komme. Es ist unnöthig zu erinnern, wie viel aus der royal Institution hervorging, was den Zwecken der untern Akademie verwandten royal Society willkürlich und förderlich war.

*) Obenstehend in seinem 1812. Heft 6. S. 1097 die alten Gesetze unserer deutschen Reichs-Akademie zusammen mit dem schönen Aufruf des Oberbergwerks-Haus von Kalenberg in Prag zur Errichtung eines böhmischen Museums. Und wir wünschen, daß unsere deutschen Akademie eine so brave Theilnahme der Nation entgegenkommen möge, wie sich in Böhmen für jenes Nationalmuseum zeigt, das sich vornehmlich der edlen Freygebigkeit eines, den Kehnern und Freunden der Wissenschaft längst bekannten Grafen v.

eine andere Art zur Kenntniß des Publikums gebracht werden. Natürlich ist hier nicht die Sprache von Lobreden; vielmehr ist es nicht einmal nöthig, daß in einer solchen z. B. *Colheitschen Vorlesung* nur der Name Cothenius genannt, oder etwas von der als bekannt vorausgesetzten Veranlassung dieser Vorlesung angeführt werde; genug daß dieselbe den Namen des Mannes trägt, dessen Andenken dankbar geehrt werden soll. Da nämlich der Tag, an welchem eine naturwissenschaftliche Abhandlung, die unserer Akademie bisher jedesmal bloß schriftlich mitgetheilt wurde, von einer gebildeten Versammlung gelesen wird, an sich ganz gleichgültig ist, so werden billig zu solchen Vorlesungen Tage gewählt, welche irgend eine Beziehung haben auf ehrenvertheilung und die Abtheilung verdiente Männer.

A. A. M. R. K. Bei jeder künftigen Stiftung möchte ich vorschlagen, es, in Erinnerung an das bekannte Testament Franklin's, als Gesetz festzustellen, daß jährlich die Hälfte der Interessen dem Capitale anzulegen sey, um dieses immer mehr zu vergrößern.

2. Aufnahme von zahlenden neben den arbeitenden Mitgliedern.

Als zahlende Mitglieder der Akademie werden die Liebhaber und Freunde der Naturwissenschaft betrachtet, welche deren Flor im Vaterlande zu befördern wünschen. Sie sollen, wenn sie sich gegen ein Mitglied dazu bereit erklärt haben, von diesem auf gewöhnlichem Wege bei dem Präsidio in Vorschlag ge-

bracht werden. Doch können jährliche Beiträge unter zwei Ducaten nicht angenommen werden.

Die Namen der zahlenden Mitglieder werden in den öffentlichen Berichten über die Einkünfte der Akademie und deren Verwaltung, nebst den von jedem Einzelnen eingesandten Beiträgen, mit Bezeigung des Dankes der Akademie, aufgeführt. Solche Mitglieder haben das Recht den zweijährigen Sitzungen der Akademie beizuwohnen; es ist ihnen auch gestattet, wenn solches ihnen Vergnügen macht, das vorhin erwähnte Symbol der Akademie zu tragen.

Sollte es nun wohl diese unsere deutsche Akademie unter dem Schutz ihrer erhabenen Könige und in Verbindung mit den edelsten Gönnern und Freunden der Wissenschaft, nicht endlich ad weit bringen können, um wenn auch nicht Unternehmungen gleich einer „ostindischen Compagnie“ doch ähnliche wie emigrierte Klambete, so lange im Jahr 1699 die erste Expedition nach dem Nordpol aussteht.

*) Ich habe mich zu dem Zweck verpflichtet, die Unterzeichnete will sich dem jährlichen Beiträge, den er eben in Anregung brachte, bereit erklären und bittet die Mitglieder bei ihrer Abstimmung über diese Vorschläge auch dieses Bedenken eingedenk zu seyn. Es ist zu hoffen, dass unter den zahlreichen Mitgliedern, welche unsere Akademie in Deutschland hat, sich wohl so zahlende finden möchten, so dass die Akademie vor ihrem nächsten Zusammenkunft in zwei Jahren wenigstens von dem Wohlstande Monarchen, die in diesem Vertheile könnte zu welchem Zweck die Akademie Herrschaft, so dass die Akademie in diesen Vorgelegt haben.

ten, beginnen zu können? Nicht so weit, wenigstens, als ein und die andere Missionsgesellschaft, welche an alle Welt aussendet ihre Reisenden; und mit der sie wir wollen, es nicht übersehen — forschend in dem großen Buche der Natur, ein verwandtes Ziel hat, Denn das erste Ziel unserer Akademie, was sie als leitenden Stern immer im Auge behalten soll, ist nach den Worten ihrer uralten Gesetze, kein anderes, als: gloria Dei. — Mög' in solchem Sinne diese das ganze deutsche Vaterland umfassende Akademie ihr neues Leben beginnen!

Erlangen am 18. Oct. 1818.

Der J. C. Schaeffer,

als Adjunct des Präsidiums

der Akademie.

Nachschreiben.

Indem der Verfasser diese Vorschläge vorlegt, verkennt er die Zeit nicht, in welcher wir leben. Er weiß es nur allzugut, und hat es schon auf das empfindlichste erfahren, wie viel leichter in unsern Tagen Eigennütziges durchzusetzen sey, als Gemeinnütziges, welchem die sinnloseste Art von Gespensterscherey überall Schwierigkeit in den Weg zu legen weiß. Das Falsche nämlich ist seiner Natur nach mißtrauisch dem Wahren, das Geschminkte dem Ungeschminkten. —

Die Größe der Schwierigkeit, welche eben darum der Ausführung dieser Vorschläge, durch den Kampf mit jener Engherzigkeit und Trägheit, die nur

immer hinauszuschieben und hinaushalten sucht, entgegentritt, ist nicht zu verkennen; aber zum Glück ist diese Schwierigkeit die einzige, und es gibt wohl noch Waffen zur Besiegung derselben. Aufser ihr sind keine Hindernisse von keiner Seite vorhanden. Denn selbst wenn unsere Akademie nicht die reiche Unterstützung erhält, auf welche bei dem bessern Theile der Nation zu rechnen; sie steht einmal unter dem Schutz erhabener wohlwollender Fürsten, und mehr bedarf sie nicht; — sie ist gleichsam ein einheimischer Baum, fest gewurzelt im deutschen Land aus alter Zeit; nur Luft und Himmel ist nöthig — während dagegen die vom Ausland eingebrachte kränkliche Pflanze eines eigenen Treibhauses zu ihrem Wohnplatze, reicher Hülfsmittel zu ihrem Fortleben bedarf.

Mit solchen Betrachtungen bringt der Verfasser diese Vorschläge zur öffentlichen Kunde, zunächst um alle Mitglieder der Leopoldinisch-Carolinischen Akademie zur Abstimmung darüber einzuladen. Wer innerhalb eines halben Jahres keine Gegenbemerkungen einsendet (was postfrei zu thun gebeten wird), von dem wird angenommen, daß er mit diesen Vorschlägen einverstanden sey. Gegenbemerkungen aber werden, wie ohnehin zu erwarten, mit Gründen versehen und so abgefaßt seyn, daß sie zur öffentlichen Kunde gebracht werden können, weil bei dieser unserer deutschen Akademie, wie es sich ziemt, keine andere als öffentliche Verhandlungen Statt finden.

Auszug

des

meteorologischen Tagebuches

vom

Professor *Heinrich*

in

Regensburg.

July 1813.

Barometer.

Mo-
nats-
Tag.

Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1. 4 F.	27 ¹¹ 2 ¹¹ , 44	8 Ab.	27 ¹¹ 0 ¹¹ , 91	27 ¹¹ 1 ¹¹ , 68
2. 4 6 F.	27 0, 55	4 A.	26 11, 55	27 0, 65
3. 10 A.	27 1, 42	4 F.	27 0, 00	27 0, 86
4. 4 8 F.	27 0, 75	8. 10. A.	26 11, 15	26 11, 89
5. 10 A.	26 11, 79	4 F. 7 A.	26 11, 19	26 11, 41
6. 10 A.	27 0, 71	4 F.	26 11, 62	27 0, 23
7. 4. 6. F.	27 0, 33	8. 10. A.	26 11, 21	26 11, 77
8. 10 A.	26 10, 97	2 A.	26 10, 25	26 10, 58
9. 10 A.	27 0, 47	4. F.	26 11, 10	26 11, 84
10. 8 F. 10 A.	27 0, 74	8 A.	27 0, 26	27 0, 48
11. 4. 8. F.	27 0, 79	7 A.	26 11, 75	27 0, 28
12. 8 F.	26 11, 54	6 A.	26 10, 65	26 11, 11
13. 6. 10. A.	27 0, 24	5 F.	26 11, 26	26 11, 79
14. 10 A.	27 2, 11	4 F.	26 11, 87	27 0, 30
15. 10 F.	27 2, 16	4. 6. F.	27 1, 88	27 2, 03
16. 8 F.	27 2, 15	10 A.	27 0, 53	27 1, 53
17. 6. 9. A.	27 1, 07	5 F.	26 11, 49	27 0, 43
18. 4 F.	27 0, 68	5. 10. A.	27 0, 07	27 0, 28
19. 2 F.	26 11, 69	8 A.	26 11, 22	26 11, 38
20. 4 F.	26 11, 37	6 A.	26 10, 68	26 11, 09
21. 10 A.	27 0, 27	4 F.	26 11, 19	26 11, 72
22. 10 1/2 A.	27 1, 65	4 F.	27 0, 70	27 1, 22
23. 10 F.	27 1, 83	6 A.	27 1, 27	27 1, 61
24. 10 F.	27 1, 68	6 A.	27 0, 72	27 1, 20
25. 6 F.	27 0, 53	6 A.	26 11, 51	27 0, 15
26. 7 1/2 F.	26 11, 88	8 A.	26 11, 16	26 11, 68
27. 10 F. A.	26 11, 76	6 A.	26 11, 22	26 11, 55
28. 10 A.	27 1, 53	2 A.	26 11, -66	27 0, 50
29. 9 1/2 A.	27 2, 03	4, 6. F.	27 1, 51	27 1, 71
30. 10 F.	27 2, 04	12. 6. A.	27 1, 59	27 1, 72
31. 10 F.	27 1, 80	6 A.	27 0, 6	27 1, 56
Im ganz, Mon.	den 1, 4 F.	den 8, 2 A.	26 10, 25	27 0, 58

Monatsber.

Witterung

*Allgemeine
Übersicht
der
Witterung.*

	<i>Vormittags.</i>	<i>Nachmittags.</i>	<i>Nachts.</i>	
	Schön	Schön	Heiter	Heitere Tage 2
1.	Heiter, Wind.	Verm. Wind.	Trüb. Regen.	Schöne Tage 10
2.	Trüb. Wind.	Vermischt.	Schön	Vermischte Tage 15
3.	Trüb.	Trüb. Wind.	Trüb. Regen.	Trübe Tage 4
4.	Trüb. Regen.	Regen.	Trüb. Regen.	Tage mit Wind 14
5.	Trüb. Regen.	Verm. Regen.	Trüb. Verm.	Tage mit Sturm 2
6.	Trüb. Wind.	Vermischt.	Heiter. Trüb.	Tage mit Regen 12
7.	Verm. Wind.	Vermischt.	Heiter.	Tage mit Gewitter 4
8.	Vermischt.	Vermischt.	Verm. Schön.	Heitere Nächte 6
9.	Schön. Regen.	Verm. Regen.	Vermischt.	Schöne Nächte 6
10.	Trüb. Regen.	Vorm. Wind.	Heiter.	Verm. Nächte 11
11.	Verm. Wind.	Trüb. Regen.	Trüb.	Trübe Nächte 8
12.	Trüb. Verm.	Regen. Verm.	Früh. Regen.	Nächte mit Wind 0
13.	Regen. Trüb.	Wind. Regen.	Trüb. Regen.	Nächte mit Sturm 0
14.	Regen. Trüb.	Trüb.	Trüb.	Nächte mit Regen 6
15.	Verm. Wind.	Verm.	Vermischt.	Nächte mit Gewit- ter 0
16.	Vermischt.	Verm. Tr. Reg.	Trüb. Regen.	Herrschende Win- de NW. No. W.
17.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Verm.	
18.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Heiter.	Betrag des Regens 31,4 Linien.
19.	Schön. Wind.	Schön. Wind.	Heiter.	Betrag der Ausdün- stung 148,5 Li- nien.
20.	Heiter	Schön.	Heiter.	Zahl der Beobach- tungen 315.
21.	Schön.	Trüb. (entfer- te) (gewitt. Reg.	Trüb. Heiter.	
22.	Heiter	Vermischt.	Vermischt.	
23.	Schön.	Schön. Wind.	Verm. Heiter.	
24.	Heiter. Wind.	Schön	Heiter. Blitze.	
25.	Heiter. Wind.	Heiter. Wind.	Schön.	
26.	Schön.	Schön. Wind.	Schön.	
27.	Schön. Wind.	Schön. Wind.	Verm. Blitze.	
28.	Schön. Wind.	Schön. entfer- te Gewitter.	Trüb.	
29.	Vermischt.	Vermischt.	Schön.	
30.	Vermischt.	Sturm Regen. Gewitter.	Schön.	
31.	Schön.	Vermischt.	Heiter. Trüb.	

Aus 315 Beobachtungen des Windes ergab sich Ost 36, Südost 25, Süd 6, Südwest 10, West 56, Nordwest 26, Nord 56, Nordost 19 mal.

Thermometer.

Hygrometer.

W i n d e.

Thermometer.			Hygrometer.			W i n d e.	
Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium.	Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium.	Tag.	Nacht.
18, 2	8, 0	14, 75	848	669	789, 2	NO. SW. 1	OSO. 1
19, 8	9, 2	15, 67	839	688	787, 0	SO. NNW. 1	WNW. 1
14, 5	9, 3	12, 31	856	605	754, 0	NNW. 1. 2	WNW. 1
14, 0	7, 7	11, 12	816	676	753, 3	SW. NW. 1	WNW. 1
12, 7	7, 6	10, 10	786	632	715, 0	NW. 1	WNW. 1
13, 5	7, 0	10, 78	818	669	763, 4	NW. 2	W. 1
16, 0	8, 0	13, 06	846	700	791, 4	N. NW. 1. 2	NW. 1
18, 0	8, 0	14, 60	850	682	792, 3	N. NO. 1	NO. NW. 1
17, 7	9, 0	14, 13	828	680	759, 2	NO. NW. 1	WNW. 1
16, 9	11, 5	14, 35	836	697	782, 6	NW. 1. 2	NW. 2
16, 8	7, 5	13, 75	858	734	814, 2	NNW. 1. 2	NW. 1
18, 2	10, 0	15, 07	840	705	785, 2	NO. SW. N.	NW. SW. 1
15, 3	11, 8	13, 72	741	633	668, 8	W. 1. 2	SW. NW. 1
15, 3	11, 2	13, 17	839	605	755, 3	NW. 2. 3	NW. 1
16, 0	11, 0	14, 25	805	760	781, 4	NW. 2	WNW. 1
17, 0	8, 6	13, 53	827	739	749, 2	NW. 1	W. 1
14, 5	8, 0	11, 05	779	631	699, 7	N. O. 1	OSO. 1
14, 6	10, 2	13, 02	734	617	686, 5	NO. SO. 1.	O. N. 1
17, 6	10, 6	14, 52	815	622	733, 6	N. O. 1. 2	O. NW. 1
20, 0	9, 2	16, 08	839	630	771, 0	NO. SW. 1	SW. O. 1
20, 8	10, 2	15, 52	811	630	742, 8	O. NW. 1	WNW. 1
21, 0	10, 4	17, 37	842	643	778, 4	SO. NW. 1	NW. 1
22, 0	12, 8	18, 50	865	717	814, 0	ONO. 2	NO. NW. 1
21, 7	14, 0	18, 65	856	744	814, 7	O. 2	O. NW. 1
22, 2	11, 0	18, 55	849	680	819, 1	OSO. 2	WNW. 1. 2
23, 0	13, 2	19, 19	879	726	826, 8	NW. SO. 1. 2	WNW. 1
24, 2	13, 0	20, 09	889	747	835, 4	OSO. 2	SO. NW. 1
22, 2	13, 0	16, 99	857	757	792, 5	SW. NO. 1. 2	W. 1
20, 3	12, 8	16, 72	853	685	779, 1	SO. SW.	NW. 1
20, 3	13, 0	16, 07	821	657	733, 0	ONO. NW. 1	NNW. 1
20, 8	12, 5	16, 83	844	608	750, 6	NNW 1	NW. 1
24, 2	7, 0	14, 99	889	605	768, 15		

Chemische Untersuchung
des
Egerans

VON

Stanislaus Grafen Dunin Borkowski.

Seitdem Hr. Berzelius die Lehre von den bestimmten chemischen Mischungsverhältnissen auf die Mineralogie ausgedehnt hat, gewann die Analyse der Mineralien ein neues noch unbekanntes Interesse. Denn es ist anjetzo nicht nur das *qualitative*, sondern auch das *quantitative* Mischungsverhältniß der Fossilien von gleicher Wichtigkeit für die Bestimmung der Gattungen geworden. Die Analyse des Egerans, den Werner in seinem letzten Mineral-System als für sich bestehende Gattung aufführte, wird uns einen schönen Beweis von der Wichtigkeit dieser Ansicht geben, und zugleich zeigen, wie die chemische Untersuchung auch für diejenigen Mineralogen zum Anhaltspunkte dienen kann, die nicht ausschließend dem chemischen Systeme huldigen.

Aeußere Kennzeichen.

Ich entlehne hier des Herrn *Breithaupt*. Charakteristik *) des Egerans, weil sie nach den zahlreichen Exemplaren, die *Werner* zu seiner Bestimmung dienten, entnommen wurde, und, auch auf meine Exemplare, die ich der Freundschaft des Hrn. geheimen Raths v. *Leonhard* verdanke, vollkommen paßt.

Von Farbe röthlichbraun, selten ins Leberbraune fallend. Seiner äußeren Gestalt nach theils derb, theils krystallisirt in vierseitigen Säulen mit cylindrisch-convexen Seitenflächen, die bald als rechtwinkliche bald als wenig geschöbent erscheinen, welches letzte von der starken Streifung in die Länge, so wie von Zuschärfung und Abstumpfungsf lächen der Seitenkanten entstanden zu seyn scheint mit vollkommener Endfläche.

Aeußerlich glänzend und die Endflächen starkglänzend, inwendig wenigglänzend, bis glänzend von Glasglanze, der sich nur wenig ins Fettige zieht.

Der Bruch ist blättrig, zweifacher Durchgang der Blätter, rechtwinklich sich schneidend nach den Seitenflächen der Säule; auch bemerkt man dichten und zwar unebenen Querbruch sich selten ins unvollkommen Muschlige verlaufend.

Derb zeigt er fast stets *dünn- bis sehr dünn- und gerade stängliche* abgesonderte Stücke, theils büschelförmig aus einander, theils unter einander laufend. An den Kanten schwach durchscheinend, hart in geringem Grade; spröde. Sp. Gr. 3,294.

Er kommt zu Haslau bei Eger in Böhmen vor.

*) *Werners* letztes Mineral-System, Wien 1817.

Hr. *Breithaupt* macht die richtige Bemerkung, daß der Egeran eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Vesuvian habe, jedoch von ihm abweicht in der *Farbe* und *Absonderung*.

Was die Farbe anbelangt, so ist dieser Charakter so schwankend, daß er schon lange aus der Liste der charakteristischen Kennzeichen hätte verschwinden sollen, und bei dem Vesuvian kann er um so weniger angeführt werden, da es ganz bestimmte Vesuviane in Piemont giebt, die in der Farbe von dem vesuvianischen und sibirischen weit auffallender abweichen wie der Egeran. Die Absonderung ist hingegen allerdings ein sehr wichtiger Charakter, weil er sich auf eine bestimmte Anordnung der Mischungstheile gründet, und sogleich eine wesentliche Naturverschiedenheit andeutet. Man kann nicht leugnen, daß in der Absonderung der Egeran sich wesentlich von dem Vesuvian unterscheidet.

Um noch etwa andere Unterscheidungskennzeichen zwischen diesen zwei Mineralien kennen zu lernen, versuchte ich beide vor dem Lötlöhre. Beide schmelzten auf der Röhle, jedoch der Egeran viel leichter und mit Aufschäumen.

Von der Magnetnadel werden beide nicht angezogen, auch dann nicht, wenn nach *Hauys* Vorschrift die Magnetnadel aus ihrem Meridian verrückt wird.

Beide sind nicht electricisch.

25 decig. Egeran, in kleine Stücke geschlagen, wurden $\frac{3}{4}$ Stunden lang gegüllet. Die Stücke klangen unverändert aus dem Hammer und es hatte kein Verlust an Gewicht Statt.

50 decigr. zum feinsten Staubmehl lävirten Ege-
rans werden mit einer Lauge von 25 Gram. Aetz-
kali übergossen, mit der nöthigen Vorsicht ein-
gedickt und in einem silbernen Tiegel eine hal-
be Stunde lang geglüht. Die Masse kam in einem
teigigen Flufs und wurde grasgrün; mit Wasser
aufgeweicht und mit Salzsäure übergossen wurde
sie klar. Bis zur Trockne abgeraucht lief die
zurückgebliebene gelbe Salzmasse, in salzgesäuer-
tem Wasser wieder aufgelöst, Kieselrde zurück,
die wohl gewaschen und geglüht noch warm ge-
wogen 20 decigr. wog.

b) In die salzsaure Auflösung wurde ein Ueber-
schufs von Säure gegossen. Mit Aetzammoniak ver-
setzt entstand ein voluminöser brauner Nieders-
schlag. Die von diesem Niederschlage sogleich
gesonderte Flüssigkeit wurde bis zur Hälfte ein-
gedickt und kochend mit mildem Kali versetzt.
Es bildete sich ein weifser körniger Niederschlag,
der gesammelt, gewaschen und stark geglüht 21,5
decigr. Kalkerde gab. Um die Reinheit der er-
haltenen kohlen sauren Kalkerde zu prüfen, wurde
sie in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die
Flüssigkeit mit Aetzammoniak versetzt. Der ent-
standene Niederschlag gewaschen und geglüht wog
1,5 decigr. In Schwefelsäure aufgelöst gab er
durch Abdampfen Bittersalzkrystalle. Es bleiben
also 20 decigr. für kohlen saure Kalkerde, welches
1 decigr. reine Halbsäure gibt.

c) Der braune Niederschlag wurde noch feucht in
die Halblauge getragen und abkühlend bis zu einer
Wärme von 60° digerirt.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit etwas Säure neutralisirt und mit kohlensaurem Ammoniak in Uebermaas versetzt. Nach mehreren Stunden wurde die Alaunerde gewaschen und geglüht; sie wog 11,5 Decigram. In Schwefelsäure aufgelöst blieb 0,5 Decigr. Kieselerde zurück. Die Flüssigkeit mit Kali versetzt gab Alaun.

d) Der von Kali unangegriffene Rückstand wurde in Salpetersäure aufgelöst und durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Der in verschlossenem Tiegel mit etwas Oel ausgeglühte Niederschlag gab 3 Decigr. Eisenoxyd.

e) Die vom Eisen befreite Flüssigkeit wurde zum Sieden gebracht und mit mildem Kali versetzt. Es setzte sich ein leichter Niederschlag, der durch Kochen sich vermehrte, und gewaschen und geglüht 1 Decigr. Manganoxyd gab. —

C.

Um den Gehalt an Alkali kennen zu lernen und zugleich die Analyse zu wiederholen, wurden 30 Decigr. mit Salzsäure behandelt, und nach Absonderung der Kieselerde, die übrigen Erden und Metalle mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, wornach die von den Erden befreite Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt und so lange in einem Platintiegel geglüht wurde, bis die dicken weißen Dämpfe sich zu entwickeln aufhörten. Der zurückgebliebene Rückstand wog nicht ganz ein Decigr. Aufgelöst gab er mit Platinaflösung einen gelben Niederschlag. Es war also schwefelsaures Kali, das ungefähr auf 0,5 Decigr. zu rechnen ist.

Die übrigen Bestandtheile trafen bis auf einen

meidliche kleine Differenzen vollkommen mit der 1ten Analyse zusammen.

Der Egeran besteht demnach in

	50 Theilen			100 Theilen
aus:				
Kieselerde a.	90,5	—	—	41.
Alaunerde c.	11	—	—	22.
Kalkerde b.	11	—	—	22.
Bittererde d.	1,5	—	—	3.
Eisen	3	—	—	6.
Mangan	1	—	—	2.
Kali	0,5	—	—	1.
	<hr/> 48,5			<hr/> 97.

Wenn wir nun die im Egeran aufgefundenen Bittererde und Kali zunächst nicht berücksichtigten, so ergibt sich doch schon aus dem quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile dieses Minerals, daß es mit dem Vesuvian nicht verwechselt werden darf.

Die Vergleichung der Klaprothischen Analyse des Vesuvians mit der Zergliederung des Egerans wird dieses nach *Berzelius* Ansicht anschaulich machen.

	Vesuvian	Sauerstoff	Egeran	Sauerstoff
Kieselerde	35. =	17,37.	41.	20,35.
Kalkerde	33. =	9,44.	22.	5,88.
Thonerde	22. =	10,27.	22.	10,27.
Eisen	7,5.			
Mangan	0,25.			

Diesemnach ist der Vesuvian offenbar ein *Silicium aluminocalcicum*, da hingegen der Egeran ein *Silicium aluminicum mit bisilicium calcicum* ist. — Die aufgefundenen Bittererde und Kali dienen hier als Be-

lege für die Richtigkeit der Ansicht des berühmten schwedischen Naturforschers.

Der Egeran behauptet also, ohngeachtet seiner Aehnlichkeit mit dem Vesuvian, mit vollem Grunde eine Stelle im System, und wird ein Denkmal bleiben von *Werners* bewunderungswürdigem Scharfblick, der mit diesem großen Mineralogen vielleicht auf immer verschwunden ist. —

John Bostocks
Untersuchung
thierischer Flüssigkeiten *)

Aus dem
Medico - chirurgical Transactions IV. 53.

vom
Prof. Meinecke.

Ich habe diese Untersuchungen in der Absicht unternommen, um die Beschaffenheit der vorzüglichsten thierischen Flüssigkeiten genauer zu bestimmen, ge-

*) Diese Abhandlung war großentheils schon geschrieben, als ich *Berzelius* Untersuchungen über denselben Gegenstand erhielt. (S. diese Zeitschrift IX. 375. X. 244. XII. 289. u. 362.) Angenehm überrascht durch die Uebereinstimmung vieler seiner Ansichten mit den meinigen, halte ich zugleich das Zusammentreffen mit einem so ausgezeichneten Chemiker für einen Beweis der Richtigkeit meiner Untersuchungen und theile daher diese Abhandlung in ihrer ursprünglichen Gestalt unverändert mit, obgleich manches nur für eine Wiederholung dessen, was *Berzelius* schon früher gesagt hat, angesehen werden könnte.

müß den neuen Fortschritten der Chemie. Vorzüglich werde ich mich mit dem Verfahren, die Anwesenheit der verschiedenen Bestandtheile auszumitteln und mit der Wirkung der dazu dienenden Reagentien beschäftigen und zugleich eine Anleitung zur Analyse dieser Flüssigkeiten geben.

Die physikalischen Eigenschaften des Eiweißes sind wohl bekannt und so ausgezeichnet, daß diese Substanz nicht leicht mit einer andern verwechselt werden kann. Sie hängt an *), ist mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, und besitzt die besondere Eigenschaft, durch Wärme zu gerinnen. Die Eigenschaft zu gerinnen, gehört nur wenigen thierischen Substanzen an, insbesondere dem Eiweiß und der Blutfaser, jenes gerinnt **) durch Wärme, diese schon beim Austritte aus den Gefäßen, und, so viel wir bis jetzt wissen, ohne Zutritt eines äußern Mittels. Eiweiß bildet der Hauptbestandtheil des Blutwassers, des Weißes im Ei, und zahlreicher thierischer Flüssigkeiten, welche aus serösen Membranen hervordringen, und zwar vermittels eines Processes, der weni-

*) Ich beschränke den Ausdruck „hängt an“ (is adhaesive) auf die Geneigtheit mehrerer Substanzen, mit ihrer Oberfläche anzukleben, während die Klebrigkeit (visciditas) organischer Stoffe sich mehr bezieht auf die Eigenschaft, sich in Fäden ziehen zu lassen, welche von einem größern Zusammenhange zwischen den Theilen der Substanz unter sich abhängt.

**) *Gerinnung* (coagulation) ist wohl zu unterscheiden von *Gallertung* (Gelatination), welche durch Erkaltung bewirkt wird.

ger einer Absonderung gleicht, als einer Sinterung durch poröse Körper *). Da das Eiweiß am concentrirtesten im Weissen des Eies, und hierin gleichartiger als in dem Blutwasser vorkommt; so wählte ich das Weisse vom Ei, um damit die übrigen eiweißartigen Flüssigkeiten zu vergleichen.

Das Eiweiß des Eies hängt stark an, ist leicht mischbar mit Wasser, doch muß es darin bewegt werden, und es bleiben noch einige feine Fasern zurück, welche sich der Auflösung entziehen. Diese Fäserchen sind die Ueberbleibsel eines Häutchens, wodurch das Eiweiß in mehrere deutliche Abtheilungen zerfällt, und eine Art von organischen Gewebe bekommt, so daß es schwierig zu zertheilen ist, bis die Häutchen durch Bewegung zerrissen werden, worauf man dasselbe so leicht wie Wasser aus einem Gefäße in das andere gießen kann. In wie weit die Eigenschaften des Weissen vom Ei von dem Eiweiße selbst oder von den beigemischten Substanzen herrühren, ist schwer zu bestimmen. Sein Geruch und Geschmack sind wahrscheinlich dem Eiweiße selbst eigen; denn diese unterscheiden sich wesentlich von dem Geruch und Geschmack der nicht gerinnbaren Substanz und können schwerlich den beigemischten Salzen zugeschrieben werden. Beide Eigenschaften sind eigenthümlich und finden sich bei keiner Substanz; welcher Eiweiß fehlt, sind auch leicht wieder zu erkennen, wenn man sie einmal wahrgenommen hat. Die Farbe des Eiweißes hängt nach

*) Z. B. die Feuchtigkeiten der Wassersuchten, obgleich dem Blutwasser sehr ähnlich, entstehen durch Sinterung (transudation), nicht durch Absonderung (secretion).

meiner Meinung, zum Theil wenigstens, von beigemischten Substanzen ab. Wenn ich die Farbe des Blutwassers dunkler als gewöhnlich fand, so entdeckte ich darin zugleich eine ungewöhnlich große Menge freien Alkali. Das Eiweiß des Eies enthält immer ein Uebermaass an freiem Alkali. Sein spezifisches Gewicht habe ich durchaus beständig gefunden, und kann zu 1,0408 bestimmt werden *). Das absolute Gewicht des Weissen eines Hühneries beträgt zwischen 350 und 360 Grains: genauer kann es nicht bestimmt werden, da ein Theil desselben stets an dem Dotter und an der Schale zurückbleibt.

Das Verhältniß der festen Bestandtheile im Weissen des Eies zu bestimmen, ist eben so schwierig, als bei allen andern eiweißartigen Substanzen. Ihr

*) Nicht selten ist die Menge einer zur Untersuchung bestimmten thierischen Flüssigkeit zu gering, um ihr spezifisches Gewicht auf dem gewöhnlichen Wege bestimmen zu können. In diesem Falle kann man zwar aus der Menge der darin befindlichen festen Substanz auf das spezifische Gewicht schließen, aber nur höchst unvollkommen, da der Gehalt einer Flüssigkeit selten ihrer Dichtigkeit ganz entspricht. Gleiche Mengen von Gummi, Eiweiß und weißem Zucker im Wasser aufgelöst, gaben Flüssigkeiten von 1,06, 1,04 und 1,057 spec. Gewicht. Dasselbe Mißverhältniß zwischen der Dichtigkeit und dem Gehalte zeigen auch thierische zusammengesetzte Flüssigkeiten, da ihr Gehalt nicht allein an Menge, sondern auch in Hinsicht des Verhältnisses der Bestandtheile verschieden ist. In *Maressi* Tabelle (s. diese Zeitschrift XVII 55) finden wir das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit ihrem Gehalte an festen Theilen selten entsprechend.

Wassergehalt ist sehr beträchtlich, und dieses Wasser ist so innig verbunden und hängt den Eiweißtheilen so fest an, daß es nur durch lange anhaltende Erhitzung ausgetrieben werden kann. Dabei zersetzen sich diese Substanzen sehr leicht, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert oder eine mäßige Erhitzung auch nur lange fortgesetzt wird; sie fangen dann an sich zu verkohlen und ihre wesentlichen Eigenschaften zu verlieren. Bei meinen frühern Versuchen hielt ich sie für trocken, wenn sie spröde und durchsichtig geworden waren; *Marcel* dagegen treibt die Hitze so weit, bis sie in einen halb verkohlten Zustand *) versetzt sind. Nach meiner Meinung ist von mir zu wenig und von *Marcel* zu viel Hitze angewandt worden. Folgende Versuche schienen mir genügende Erfolge zu geben.

Da zu den wesentlichsten Eigenschaften des Eiweißes seine Auflöslichkeit durch Kali gehört, und diese mit seiner Verkohlung sich verliert, so suchte ich den Grad der Hitze, wobei seine Auflöslichkeit durch Wasser aufhört, genau zu bestimmen. Nach mehreren Versuchen fand ich, daß dünne Schichten von Eiweiß auf Glasplatten erhitzt bei einer Temperatur von etwa 300° F. zuerst in eine durchsichtige lichtgelbe Masse sich verwandeln, dann halbdurchsichtig und röthlichbraun werden, aber bei höherer Hitze sich zusammenziehen und eine dunkelbraune, mit grauen und schwarzen Theilen vermischte Masse darstellen. Diese drei in den angegebenen Graden ausgetrockneten Abtheilungen Eiweiß wurden in gewöhnlicher Tem-

*) S. diese Zeitschrift. XVII. 3or

peratur mit Kalilösung behandelt. Die lichtgelbe Masse erweichte schnell und löste sich bald auf; die röthlichbraune erforderte mehr Zeit zur Auflösung, die dunkelbraune blieb mehrere Tage unverändert, und wurde nur in der Hitze angegriffen, wobei eine Menge schwärzlicher Flocken unauflöslich blieben. Ich hielt daher die letzte Abtheilung, welche der größten Hitze ausgesetzt worden, für zum Theil zersetzt, und in der ersten lichtgelben Abtheilung vermuthete ich einen Wassergehalt, der, ohne das Eiweiß zu zersetzen, daraus abgeschieden werden könnte. 100 Gr. Eiweiß vom Ei bis zum lichtgelben Zustande getrocknet; wogen 17 Gr., bis zum röthlichbraunen 15 Gr., und noch weniger, wenn die Farbe dunkelbraun geworden war. Wenn ich die zweite Abtheilung als vollkommen getrocknet annehme, so will ich damit nicht behaupten, daß diese und selbst die dritte Abtheilung nicht noch Wasser enthalte; allein dieses Wasser ist ein wesentlicher Bestandtheil des Eiweißes und kann nicht entfernt werden, ohne dasselbe zu zersetzen und seine Eigenschaften zu verändern.

Die Anwesenheit des Eiweißes in einer Flüssigkeit zu entdecken, dient die Anwendung von Wärme, oder der Zusatz von concentrirten Säuren, von Alkohol oder Metallsalzen. Die Einwirkung der Wärme ist eigenthümlich und nicht weiter zu erklären; Säuren und Alkohol, wenigstens letzterer, wirken durch Entziehung der Feuchtigkeit; fallende Metallsalze, daher dadurch, daß sie mit dem Eiweiß sich verbindend einen unlöslichen Körper darstellen. 40 Gr. einer gesättigten Auflösung von salzsauerem Quecksilberoxyd *)

*) Wird krystallisirtes salzsaueres Quecksilberoxyd in siedenden-

zu 100 Gr. Eiweiß vom Ei geschüttet verwandelt das Ganze in eine breiartige Masse, welche in der Siedhitze sich in einen schwammigen Teig und in eine beinahe durchsichtige Flüssigkeit trennt. Durch einen Zusatz von einer gleichen Menge Wasser wird diese Trennung begünstigt. Wenn die teigige Masse von der Flüssigkeit abgesondert und getrocknet wird, so erhält sie mehr Dichtigkeit und bei vermehrter Hitze stellt sie einen festen Körper von dunkelgrauer Farbe dar. Sie wiegt dann 14 Gr., welche nach Abzug des darin befindlichen salzsauren Quecksilbers für das Eiweiß 12 Gr. betragen. Hierin ist das Eiweiß mit dem salzsauren Quecksilber eine neutrale Verbindung eingegangen; denn wenn zu der übrigbleibenden Flüssigkeit noch mehr salzsaures Quecksilber hinzugesetzt wird: so entsteht keine Wirkung: ein Beweis, daß alles Eiweiß ausgeschieden ist. Zugewetztes salzsaures Zinn erzeugt in der Flüssigkeit bloß eine graue Farbe, und Kali bewirkt fast gar keine Veränderung.

Aber wenn auch in diesem Verhältnisse die beiden Substanzen sich gesättigt zu haben scheinen, so sind doch noch mehrere Verbindungsverhältnisse möglich; und ich bemühte mich vergeblich, den Eiweißgehalt einer Flüssigkeit durch die Menge des zur Fällung erforderlichen salzsauren Quecksilbers zu bestimmen. Indes gibt das erwähnte Verhältnisse von 1 Theil trocknen Salzes zu 50 Eiweiß vom Ei, oder zu 6 Theilen trocknen Eiweiß die vollkommenste Verbind-

(*) dem Wasser zugegeben, nach dem Dekantiren filtrirt, und darauf abgedunstet, so findet man, daß das Wasser 1/30 seines Gewichts (vom diesem Salze) enthält.

dung, oder eine solche, worin die Bestandtheile am festesten mit einander vereinigt sind.

Aus meinen Versuchen ergab sich, daß die vereinte Wirkung der Wärme und des salzsauren Quecksilbers am sichersten das Eiweiß anzeigt und am vollständigsten ausscheidet.

Um nun auch die Wirkungen der Salzsäure und des salzsauren Quecksilbers zu vergleichen, setzte ich zu 100 Gr. Eiweiß vom Ei 10 Gr. Salzsäure mit 120 Gr. Wasser verdünnt, und ließ die Siedehitze eine Zeitlang auf die Mischung wirken. Das ganze verwandelte sich bald in eine gleichförmige breiartige Masse, woraus während 24 Stunden sich kein Wasser abschied. Auf dem Filter floß ein wenig helle saure Flüssigkeit ab. Als auf die Masse noch 120 Gr. Wasser gegossen wurde, so ging ein Theil desselben, ebenfalls säurehaltig, durch das Filter. Durch mäßige Wärme erhärtete der Brei zu einer festen schwarzen Masse, an Gewicht $11 \frac{1}{2}$ Gr. Die schnellere, vollständigere Absonderung der festen Substanz von der flüssigen, welche nach dem Zusatze von salzsaurem Quecksilber erfolgt, giebt diesem Mittel einen entschiedenen Vorzug vor der Salzsäure.

Da das Weisse vom Ei eine größere Menge Eiweiß enthält, als jede andere thierische Flüssigkeit, so giebt die Gerinnung desselben durch Hitze auch eine verhältnißmäßig festere Substanz: man kann sie mit einem Messer in scharfkantige Stücke zerschneiden. Geronnenes Eiweiß vom Ei enthält nicht leicht Höhlen oder Zellen, und läßt in sich keine beigemischte Flüssigkeit erblicken, aber wenn man es in kleine Stücke zerhackt in einen Trichter legt, so fließen doch einige Tropfen einer bräunlichen Flüssigkeit ab.

Wird es in einem gleichen Gewichte Wasser gesotten, so löst sich eine beträchtliche Menge desselben auf. Diese auflösliche Flüssigkeit, welche ich die Serosität des Eies nennen möchte, gleicht nach meinen Versuchen der Serosität des Bluts, und besteht wie diese aus Wasser, worin eine besondere thierische Substanz und einige Salze aufgelöst sind.

Die Serosität des Eies wird von dem Geronnenen so stark zurückgehalten, daß die freiwillig austretende zur Untersuchung nicht hinreichend ist; wenn aber dem Eiweiß eine gleiche Menge Wasser zugesetzt wird, so erhält man eine Flüssigkeit, welche so gehaltig ist, als die Serosität in ihrem natürlichen Zustande. Sie ist dann wenig durchsichtig, setzt aber in vier und zwanzig Stunden ein kleines Sediment an den Boden und die Seiten des Gefäßes ab und wird durchsichtig. Sie ist lichtbraun und hat nicht mehr den Geruch des Eiweißes. Sie ist alkalisch, aber weniger als das Eiweiß. Sie schäumt beim Schütteln und ist etwas klebrig. Sie geht leicht durch das Filter, doch wird das Papier dadurch steif und nimmt an Gewicht zu. Durch salzsaures Quecksilber entsteht ein leichter Niederschlag, der von einer kleinen Menge Eiweiß herzurühren scheint. Daß aber dieses Eiweiß der Flüssigkeit nur zufällig und nicht wesentlich angehört, sondern ihr Hauptbestandtheil eine andere thierische Substanz ist, geht aus Folgendem hervor: Durch salzsaures Quecksilber werden kleine Mengen Eiweiß in solchem Maasse angezeigt, daß, wenn Eiweiß in dieser Flüssigkeit vorwaltete, sie dadurch undurchsichtig werden müßte, wovon kaum etwas bemerkt wird. Hat man die Flüssigkeit der Einwirkung des salzsauren Quecksilbers ausgesetzt und dann abge-

dunstet, so zeigt sich eine beträchtliche Menge thierischer Substanz, wodurch die Flüssigkeit im Fortgange der Abdunstung zäh und klebrig wird. In verstärkter Hitze verkohlt sich die Substanz, stößt einen besondern Geruch aus und verzehrt sich. Durch salzsaures Zinn und Silbersalpeter kann man diese ungewinnbare Substanz am sichersten entdecken, ohne die Flüssigkeit zu versetzen. Wird der Serosität salzsaures Zinn zugesetzt, nachdem salzsaures Quecksilber in der Siedehitze seine Wirkung schon ausgeübt hat, so trübt sie sich allmählig und läßt nach und nach einen Niederschlag fallen. Noch entscheidender ist vielleicht die Wirkung des salpetersauren Silbers, welches zwar keinen Niederschlag giebt, aber das Ganze nach und nach schwarz färbt. Dies rührt davon her, daß das salpetersaure Silber mit Hülfe des Lichts thierische Substanzen schwärzt, eine Eigenschaft, welche sich auch dann noch zeigt, wenn die Theilchen in einer Flüssigkeit schwimmen. Um nun noch näher zu bestimmen, in wie fern die Färbung der Flüssigkeit abhängt von den darin befindlichen salzsauren Salzen, oder von der thierischen Substanz, so schüttete ich in eine Auflösung von Kochsalz und in eine andere von Gallerte ein wenig salpetersaures Silber. In der Kochsalzlösung fiel ein reichlicher Niederschlag, welcher in kurzem eine graue Farbe annahm, aber die Flüssigkeit selbst blieb vollkommen durchsichtig; dagegen entstand in der Gallertlösung kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit wurde braun. Wenn die Gallertlösung vom Lichte ausgeschlossen wurde, so zeigte sich keine Wirkung beim Zusatze des Silbersalpeters, allein die Farbenänderung trat sogleich ein, sobald das Licht Zutritt hatte.

Das Verhältniß, worin die vier Bestandtheile des Weiffen vom Ei: das Wasser, Eiweifs, die ungerinnbare Substanz und die Salze zu einander stehen, kann auf folgende Weise gefunden werden. Zuerst verdunstet man das Weisse vom Ei zur vollkommenen Trockne, und erhält dadurch das Gewicht des Wassers. Behandelt man darauf eine bestimmte Menge des Geronnenen nach und nach mit siedendem Wasser, um alle auflösbare Substanz auszusiehen, und trocknet man darauf wieder das Geronnene, so findet man die Menge desselben. Wenn man endlich das Wasser, womit das Geronnene ausgezogen worden, zur Trockne abdunstet *) und den Rückstand einäschert, so kann man die Menge der ungerinnbaren Substanz und der Salze bestimmen. Aus meinen Versuchen ergibt sich nachstehendes Verhältniß:

Wasser	85,0
Eiweifs	12,0
Ungerinnbare Substanz	2,7
Salze	0,3
	<hr/>
	100,0

*) Wenn man die ungerinnbare Substanz abdunstet, und den Rückstand einer Hitze von etwa 150° F. aussetzt, so wird seine Farbe allmählig dunkler, seine Consistenz fester, und es entsteht endlich eine schwarze glänzende Masse. Wird die Hitze so weit gebracht, daß Blasen entstehen, woraus ein Gas sich entwickelt, so erleidet die Masse eine Zersetzung. Kurz vor dem Erscheinen dieser Blasen ist sie für vollkommen trocken zu halten; sie läßt sich dann wieder im warmen Wasser aufweichen, und hat noch ihren eigenthümlichen Geruch und ihre übrigen besondern Kennzeichen.

Die ungerinnbare Substanz kann bloß im Beiseyn der Salze des Eiweißes untersucht werden. Nach der Abdunstung ist sie dunkelbraun, weich, klebrig doch nicht so sehr als Eiweiß, und unterscheidet sich von demselben auch durch einen eigenthümlichen Geruch. Wenn sie nicht zu scharf getrocknet worden, so bleibt sie auflöslich im Wasser: wird sie, aber durch starke Hitze in eine häutige Masse verwandelt, so erweicht sie sich wohl noch im Wasser, aber hat ihre Auflöslichkeit verloren. Nur zum Theil kann man sie dann durch Reiben mit Wasser im Mörser auflöslich oder vielmehr im Wasser schwebend machen. In der Einwirkung auf Reagentien zeigt sich die ungerinnbare Substanz ganz verschieden vom Eiweiß. Salzsäures Quecksilber wirkt darauf nicht; Silbersalpeter schwärzt sie, aber fället sie nicht. Salzsäures Zinn fället sie nach und nach, essigsäures Blei hingegen verbindet sich augenblicklich damit und bildet eine weiße dichte Substanz, über welcher die Flüssigkeit durchsichtig und farblos bleibt. Die Wirkung des essigsauren Bleies hängt zum Theil von den mit der thierischen Substanz verbundenen Salzen ab, doch nicht gänzlich, wie man durch Vergleichung einer Auflösung dieser Salze ohne beigemischte thierische Substanz findet. Saures essigsäures Blei fället die Salze nebst einem Theile der thierischen Substanz und macht die Flüssigkeit trübe.

Die Salze des Weissen vom Ei unterscheiden sich an Art und an Menge von denen des Bluts. Nach *Marcet's* *) genauen Versuchen verhalten sich die Salze

*) 9. diese Zeitschrift XVII. 34

aller thierischen eiweißhaltigen Flüssigkeiten beinahe gleich, so verschieden auch ihr Eiweißgehalt seyn mag. Diefs stimmt mit meinen Versuchen überein, wenn wir nämlich bei den eiweißhaltigen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers stehen bleiben: Ihr Salzgehalt beträgt 1 Procent, wovon nahe drei Viertel aus salzsaurem Natron, ein Fünftheil aus freiem Natron und das wenige Uebrige aus schwefelsauren und phosphorsauren Salzen besteht. Aber die ganze Menge der Salze des Weissen vom Ei beträgt kaum 1 in 300; an schwefelsauren Salzen ist dasselbe reicher als an salzsauren Salzen, auch findet sich darin eine beträchtliche Menge Kalk. Wird die Asche des Weissen vom Ei in heißem Wasser digerirt, so bedeckt sich die Oberfläche mit einem dünnen Salzhäutchen, welches sich mit Aufbrausen in Salzsäure auflöst, und durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird. Von salpetersaurem Silber und von salzsaurem Baryt erfordert die Auflösung der Salze beinahe gleiche Mengen zur Fällung. An freien Alkali scheint das Weisse vom Ei beinahe eben so viel als das Blutwasser zu enthalten.

Nach diesen Versuchen über die Beschaffenheit des Weissen vom Ei sind wir für die Untersuchung der übrigen eiweißhaltigen Flüssigkeiten und insbesondere des Blutwassers, wovon die übrigen entspringen, vorbereitet.

Durch frühere Versuche habe ich gezeigt, daß das Blutwasser keine Gallerte enthält, worin *Marcet* einstimmt. Die Substanz, welche ich Schleim genannt habe, und welche *Marcet* unter dem Namen schleimigen Extractivstoff beschreibt, scheint mir in aller Hinsicht der ungerinnbaren Substanz des Weissen vom Ei

Weißes vom Ei.	Blutwasser.	Flüssigkeit aus einer Blase.
<p>1,0408</p> <p>klebrig eiweißartig</p>	<p>1,024</p> <p>klebrig eiweißartig</p>	<p>1,023</p> <p>zitronengelb</p> <p>klebrig eiweißartig</p>
<p>durchsichtig, mit häutigen Fäden</p> <p>wird übelriechend, doch weniger als andere Eiweißflüs-</p>	<p>durchsichtig</p> <p>wird übelriechend, eiterartig, setzt einen ... dar-</p>	<p>durchsichtig, mischbar mit Wasser.</p> <p>wird undurchsichtig und giebt einen weißen Boden.</p>

No.	Name	Address
1	John Doe	123 Main St
2	Jane Smith	456 Elm St
3	Robert Brown	789 Oak St
4	Mary White	101 Pine St
5	James Green	202 Cedar St
6	Elizabeth Black	303 Birch St
7	William Gray	404 Spruce St
8	Margaret King	505 Willow St
9	Richard Lee	606 Ash St
10	Susan Hall	707 Hickory St
11	Thomas Young	808 Sycamore St
12	Ann Hill	909 Dogwood St
13	George Scott	1010 Magnolia St
14	Charlotte Adams	1111 Tulip St
15	Henry Baker	1212 Rose St
16	Isabella Clark	1313 Iris St
17	John Evans	1414 Dandelion St
18	Katherine Foster	1515 Poppy St
19	Frank Miller	1616 Sunflower St
20	Grace Wilson	1717 Clover St
21	Charles Moore	1818 Lavender St
22	Elizabeth Taylor	1919 Zinnia St
23	William Anderson	2020 Marigold St
24	Mary Jackson	2121 Petunia St
25	Robert White	2222 Pansy St
26	Susan Green	2323 Hyacinth St
27	James Brown	2424 Verbena St
28	Elizabeth Black	2525 Nasturtium St
29	William Gray	2626 Primrose St
30	Margaret King	2727 Snapdragon St

gibt sich zu seyn. Außerdem weiche ich von *Murres* noch in der Angabe der festen Bestandtheile des Blutwassers ab, deren ich um 3 Procent mehr finde, indem ich die Austrocknung derselben nicht bis zur anfangenden Verkohlung treibe. Nach den sorgfältigsten unter meinen Versuchen kann ich im Mittel folgendes Verhältniß der Bestandtheile des Blutwassers als zuverlässig angeben:

Wasser 88

Eiweiß 10

Ungerinnbare Substanz 1

Salze 1

100.

Ich habe nicht weniger als 30 eiweißhaltige Flüssigkeiten untersucht. Nachdem ich einige verworfen, weil sie mit fremden Substanzen vermischt waren, andere, weil sie eine anfangende Zersetzung erlitten hatten, und endlich andere, deren Untersuchung wegen neuangewandter Methoden mißlungen ist, stelle ich auf beiliegender Tabelle zwölf untersuchte Flüssigkeiten zusammen.

Die Untersuchungen der Flüssigkeiten 1; 3; 6; 6 haben mir den Gehalt an fester Substanz zu hoch gegeben, weil ich die Trocknung nicht weit genug trieb: die übrigen, später untersuchten Flüssigkeiten sind bis zu dem verhältniß angegehenden Grade getrocknet worden. Die Zahl der angestrandeten Reagentien habe ich nach und nach, so wie ich mit ihrer Anwendung bekannter wurde, vermindert, auch von diesen in dieser Uebersicht nur die, welche die günstigsten Erfolge gaben, angeführt.

Die Untersuchung der Amniosflüssigkeit war we-

gen ihres unreinen Zustandes unvollkommen: ich habe sie nur in der Tabelle in so fern aufgestellt, als das durch die eiweißartige Beschaffenheit dieser Flüssigkeit gezeigt wurde. Zu verschiedenen Zeiten habe ich mehrere Abänderungen der Flüssigkeit der Bauchwassersucht zerlegt, und, wie zu erwarten war, gefunden, daß es sehr sie sich auch in ihren äußern Kennzeichen und an Menge fester Substanz unterscheiden, die Beschaffenheit der Flüssigkeit immer dieselbe ist. Die Tabelle giebt das Mittel aus mehreren für besonders gelungen gehaltenen Analysen. Die Flüssigkeiten des Hniegelenks und des entzündeten Magens konnten nur unvollkommen und nur in so weit untersucht werden, daß dadurch die eiweißartige Natur derselben erwiesen würde, was nach meiner Meinung wichtig ist, indem daraus hervorgeht, daß Membranen, welche im gesunden Zustande eine schleimige Substanz absondern, in ihrem gewöhnlichen Geschäfte durch die Entzündung gehindert, eine eiweißhaltige Flüssigkeit durchzulassen lassen. Meine frühern Versuche über das Blutwasser und das Weisse vom Ei habe ich durch neuere, in dieser Tabelle angegebene berichtigt. Sie stimmen mit den von *Marcet* angestellten Versuche fast ganz überein, wenn die verschiedenen Grade der Austrocknung berücksichtigt werden. Diese Uebereinstimmung in unsern fast gleichzeitigen aber völlig von einander unabhängigen Arbeiten giebt eben sowohl einen Beweis für unsere Genauigkeit, als auch für die Beständigkeit und Gleichartigkeit des Arten eiweißartiger Flüssigkeiten, wenn sie gleich von verschiedenen Subjecten herrühren.

Die zweite Abtheilung der thierischen Flüssigkeiten (segreife ich unter der Benennung der schleimigen (mucos) Flüssigkeiten) dienen sich nicht und klebrig; ziehen sich in Fäden; aber nehmen nicht leicht die Tropfengestalt an; enthalten eine große Menge Wasser; aber mischen sich nicht leicht mit Wasser. Der Speichel ist eine Hauptart derselben; ferner gehören dazu der Nasenschleim, der Schleim des Magens, und der zuweilen aus dem Darmkanal und aus den Harnwegen abgehende Schleim. Sie unterscheiden sich von den eiweißartigen Flüssigkeiten vorzüglich dadurch, daß sie hauptsächlich aus einer in dem Blute nicht enthaltenen Substanz entstehen, und müssen daher mehr als Producte der Absonderung als der Durchleitung betrachtet werden. In physiologischer Hinsicht haben sie das Eigenthümliche, daß sie nicht, wie die eiweißartigen Flüssigkeiten, in Höhlungen eingeschlossen sind; sondern durch Wege austreten, welche mit der äußern Oberfläche des Körpers in Verbindung stehen. Man kann sie nicht so leicht aufsameln zur Untersuchung, wie die Eiweißarten, da sie sich allmählig absondern und nach ihrer Absonderung austreten, auch meistentheils mit fremden Substanzen vor ihrem Austreten vermischt sind. Deshalb bin ich auch nicht im Stande gewesen, diese Flüssigkeiten eben so genau als die vorigen zu untersuchen. Zehn derselben habe ich untersucht, aber für werth der Mittheilung halte ich nur vier Untersuchungen, nämlich die über den Speichel; über einen Magenschleim; über einen Schleim der Harnblase und über eine Flüssigkeit von einem an der Nierenwassersucht leidenden Kranken.

Den Speichel habe ich zuerst und am öftesten

gutes Licht. Er enthält außer einer beträchtlichen aber veränderlichen Menge Wasser, zwei animalische Substanzen, von denen die eine dem Eiweiß gleich und die andere ungerinnbar ist; endlich enthält er einige Salze. Von der ersten dieser animalischen Substanzen scheinen die Eigenschaften der schleimigen Flüssigkeiten vorzüglich abzuhängen, daher man vielleicht auf diese die Benennung Schleim oder Mucus beschränken müßte, wann es nicht etwa für angemessener gehalten werden sollte, seine Benennung, welche so unbestimmt geworden, und so vielerlei Körpern beigelegt ist, aus der Physiologie ganz zu erweitern. Aus der Eigenschaft dieser Substanz sich schwierig mit Wasser zu mischen, abgleich sie eine beträchtliche Menge desselben enthält, kann man auf einen gewissen Grad der Organisation derselben schließen. Und da sie in chemischer Hinsicht mit membranösen Körpern übereinstimmt, so stellt sie vielleicht die erste Stufe der Hautbildung dar. Wegen ihres halborganisirten Zustandes wird sie durch Reagentien weniger als das Eiweiß angegriffen; aber nach Verlauf einiger Zeit wird sie ebenfalls von dem schmerzhaften Quecksilber und dem Gerbstoff angezogen; und in ihrer Verbindung mit demselben durch Hitze unterstützt. Die andere thierische Substanz des Speichels betrachte ich als beinahe, wenn nicht ganz gleich der ungerinnbaren Substanz des Weisens vom Ei und dem Blutwassers. Da sie weit leichter als die voriges Wasser auflöslich ist, so muß sich ihr Verhältnis im Speichel sehr verschieden finden: im Allgemeinen ist sie im Speichel in weit beträchtlicherer Menge als im Blute anwesend.

In dem Magensaft finde ich die wesentliche Substanz dem genannten Eiweiß ähnlicher als im

Speichel: da aber diese Flüssigkeit immer mit fremden Körpern vermischt ist, so kann sie nicht hinlänglich genau untersucht werden, um zu bestimmen, in wiefern ihre Verschiedenheit vom Speichel von zufälligen Beimischungen abhängt, oder eigenthümlich ist.

Die beiden andern Arten schleimiger Flüssigkeiten will ich ausführlicher behandeln, da sie zu anziehenden Folgerungen leiten können.

Die schleimige Flüssigkeit, welche zuweilen aus der Blase gelaßen wird, gleicht einem Harz, worin ungewöhnlich viele feste Substanz schwimmt. Das Flüssige kann durch Abgießen von dem Festen getrennt werden. Das abgesonderte Flüssige, das ich der Untersuchung unterwarf, hatte eine dunkelbraune Farbe und einen scharfen, nicht faulen Geruch, war stark alkalisch, zah, leicht mischbar mit Wasser und an = 1,25. Einige Zeit der Siedehitze ausgesetzt wurde die Flüssigkeit trübe und setzte einige Flocken ab. Während der Hitze zugesetztes salzsaures Quecksilberoxyd bewirkte eine Menge dichter Flocken und schien sämtliche zähe Substanz anzuscheiden. Eine der Flüssigkeit gleiche Menge Galläpfelaufgufs war nöthig, um einige Fällung hervorzubringen. Diese Mischung wurde nach einiger Zeit oben gradlich schwarz und nach und nach durchaus. Würde sie in Wasser geschüttet, so blieb sie darin schwimmen als eine schwarze breiige Masse. Blausaures Kali bewirkte keine Farbenänderung. Bleizucker und salzsaurer Baryt gaben sehr reichliche Niederschläge, und ließen die Flüssigkeit durchsichtig zurück.

Darauf wurde der feste Rückstand der schleimigen Flüssigkeit untersucht. Derselbe schien aus einer schleimigen Substanz zu bestehen und hatte die Ge-

stalt eines langen Cylinders von etwa 1 Zoll Durchmesser. In einem flachen Gefäße liegend glich die Masse einem Convolut von kleinen Eingeweiden, und aus einem Gefäße in das andere gegossen hing sie so zusammen, daß man sie nur durch das Messer zertheilen konnte. Mit Wasser konnte sie nur durch langes Schütteln in einer Flasche vermischt werden; und auch dann blieb sie zum Theil darin unaufgelöst schweben. Sie war stark alkalisch, auch nach wiederholtem Aussüßen durch Wasser. Wurde die schleimige Auflösung einige Zeit der Siedehitze ausgesetzt, so nahm sie an Trübheit zu. Durch Essigsäure wurde ihre Alkalinität nicht ganz aufgehoben: es entstand nur ein Aufbrausen, und nach der Erhitzung einige Gerinnung. Wurde die schleimige Substanz mit salzsauem Quecksilber gekocht, so schieden sich einige dichte und harte Flocken aus, und die Flüssigkeit wurde durchsichtig und ging gänzlich durch das Filter. Salzsäure im Uebermaße der schleimigen Substanz zugesetzt, bewirkte starkes Aufbrausen und fällte eine harte, dichte, braune Masse, worüber sich die Flüssigkeit zur völligen Durchsichtigkeit klärte. Beim Abdunsten der schleimigen Masse blieb $\frac{1}{27}$ Rückstand. Dieser bildete eine zähe häutige Substanz von brauner Farbe, von einigem Harngeruch, und zog leicht Feuchtigkeit an. Wasser löste daraus in 24 Stunden eine braune Substanz, worauf die häutige Substanz eine dunkelbraune Farbe erhielt. Nach dem Abdunsten des Wassers blieb eine Substanz zurück, welche, an Farbe und Geruch dem Harnstoff gleich, aber sich davon durch den Mangel eines körnigen Gewebes unterschied. Salpetersäure wirkte darauf eben so wie auf Harnstoff. Der abgedunstete Schleim wur-

Sie mit Salzsäure in mäßiger Wärme behandelt: dadurch verwandelte sich derselbe in eine kohlige Masse, welche einen ausnehmend stinkenden Geruch ausstieß und mit einer pechähnlichen Substanz vermischt war. Letztere ist auflöslich in Wasser und wird durch blausaures Kali blau gefärbt. Das Alkali der schleimigen Masse zeigt sich bei der Prüfung durch schwefelsaures Kupfer nicht als Ammonium.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß dieser Harnblasenschleim zusammengesetzt ist aus einer schleimigen Substanz mit einem festen Alkali verbunden, und aus einer Flüssigkeit, welche ausser einem Alkali Eiweiß und Hornstoff enthält. Die schleimige Substanz war besonders zäh und verdichtet, und so innig mit dem Alkali verbunden, daß sie davon nicht zu trennen. Sie ist nicht leicht gerinnbar, was zum Theil von ihrer Verbindung mit dem Alkali herzurühren scheint. Eine kleine Menge Eisen ist dem Schleim beigemischt.

Die schleimige Flüssigkeit einer Bauchwassersucht war trübe, braun, zäh, schwierig mischbar mit Wasser, weder sauer noch alkalisch, von widrigem Geruch, nicht eiweißartig, und hatte ein spec. Gewicht von 1,029. Mit einem gleichem Theile Wasser schien sie sich nach anhaltenden Schütteln zu verbinden, aber nach vier und zwanzig Stunden setzte sich eine beträchtliche Menge fester Substanz wieder zu Boden. Beim Abdunsten gab sie 11 Pc. braunen Rückstand, welcher zum Theil in heißem Wasser durch Reiben wieder aufgelöst wurde. Wurde die Flüssigkeit der Siedehitze ausgesetzt, so verwandelte sie sich in ein weißes Gerinnsel, welches einige Luftblasen enthielt, und an Festigkeit dem Hirn glich. Salzsaurer Quecksilber wirkte auf die Flüssigkeit nur langsam, ver-

verwandelt sie aber nach 24 Stunden gänzlich in eine weiße sahnartige Masse. Silbersalpeter fällt augenblicklich dicke Flocken, welche zum Theil bald braun und zuletzt schwarz werden. Salzsäure giebt lockere Flocken. Aetzendes Kali macht die Flüssigkeit undurchsichtig, zäh und braun. Wird salzsaures Quecksilber mit der Flüssigkeit erhitzt, so verwandelt sich die thierische Substanz zum Theil allmählig in Flocken und die Flüssigkeit wird klar. Diese übrige Flüssigkeit giebt nach dem Abdunsten eine beträchtliche Menge einer dunkeln thierischen Substanz, welche sich bei verstärkter Hitze verkohlet. Wird die Flüssigkeit eine Zeitlang der Luft ausgesetzt, so erhält sie einen sehr widrigen Geruch, ein Bodensatz fällt theils aus Flocken theils aus rahmiger Masse zusammen, worauf sie durchsichtig und alkalisch erscheint; ihre Farbe wird durch schwefelsaures Kupfer nicht verändert.

Diese Thatsachen, die ich aus einer Reihe von Versuchen herausgehoben habe, zeigen, daß wenn diese Flüssigkeit auch in etwas den schleimigen Flüssigkeiten gleicht, indem dieselbe zäh und schwierig mischbar mit Wasser ist, mehrere andere ihrer Eigenschaften jedoch dem Eiweiß angehören. War dieselbe etwa gleich den übrigen hydropischen Flüssigkeiten, eiweißartig abgesondert, und darauf in einen Mucus verwandelt?

Eine dritte Abtheilung thierischer Flüssigkeiten unterscheidet sich vorzüglich dadurch, daß sichtbare feste Theilchen darin schweben. Mehrere derselben, aus Geschwulsten genommen, habe ich untersucht. Eine Flüssigkeit einer Schenkelgeschwulst hatte zur Basis eine eiweißartige Flüssigkeit, worin kleine

Theilchen schwebten, welche nach äußern und chemischen Eigenschaften völlig dem Wallrath glichen. Sie waren glänzend, und theilten diesen Glanz der Flüssigkeit mit, welche beim Schütteln wie Atlas schimmerte. Da die Flüssigkeit im Wasser auflöslich war, während die fettigen Theilchen sich unauflöslich erhielten, so konnten sie leicht ausgeschieden werden. Sie behielten ihren Glanz noch, nachdem sie gerieben wurden. Die Flüssigkeit aus einer Geschwulst der Schilddrüse, welche *Marcet* *) untersucht hat, gehört ohne Zweifel hierher.

Ich schliesse diese Abhandlung mit einigen praktischen Bemerkungen über die Untersuchung thierischer Flüssigkeiten.

Zuerst beobachtet man die äußern und physikalischen Eigenschaften der ganzen Flüssigkeit: Farbe, Geruch, spezifisches Gewicht, Consistenz, Grad der Durchsichtigkeit, Gleichartigkeit. Ist sie nicht gleichartig, so untersucht man die darin schwebenden Theilchen, ob sie Massen, Flocken u. s. w. sind. Darauf wird die Mischbarkeit mit Wasser untersucht: ist die Flüssigkeit leicht mischbar in allen Verhältnissen, so gehört sie zu den Eiweißarten; wenn nicht, zu dem Schleim, sobald sie zugleich durchsichtig und gleichartig ist. Dann achtet man auf freiwillige Veränderungen, sowohl an der Luft als mit Ausschluss derselben. Zu verschiedenen Zeiten müssen die Aenderungen an Farbe, Geruch, Consistenz u. s. w. untersucht werden: ferner auch, ob der alkalische Zustand sich ändert. Entwickelt sich dies, so muß man durch schwefelsaures Kupfer auf Ammonium prüfen. Zuwei-

*) S. diese Zeitschrift. XVII. 45.

len geht eine Flüssigkeit in Fäulnis über, ohne alkalisch zu werden, und zuweilen wird sie alkalisch ohne Ammonium zu enthalten. Der Grad der Alkalinität wird durch eine abgemessene Menge Essigsäure bestimmt. Darauf beobachtet man die Einwirkung der Hitze, ob Gerinnung eintritt und in welchem Grade. Wird dadurch das Ganze in eine feste Masse verwandelt, die mit dem Messer geschnitten werden kann? oder wird die Flüssigkeit breiartig oder bloß trübe? Die Gerinnung wird am besten beobachtet, wenn man die Flüssigkeit eingeschlossen in einem kleinen cylindrischen Gefäße in siedendes Wasser stellt. Nun wird ein Theil der Flüssigkeit abgedunstet, um den Gehalt an festen Bestandtheilen zu finden. Dies geschieht am besten in kleinen gläsernen Schalen, deren Gewicht vorher bestimmt worden. Während der Abdunstung, bemerkt man die Veränderungen, welche die Flüssigkeit erleidet, vorzüglich an Farbe und Geruch.

Nun läßt man die verschiedenen chemischen Mittel einwirken. Nachdem man die Alkalinität bestimmt hat, sucht man das Eiweiß auf. Das zarteste Mittel hiezu ist salzsaures Quecksilber, wodurch, man zumal unter Mitwirkung der Hitze die kleinste Menge Eiweiß entdeckt. Ein weniger scharfes Prüfungsmittel ist Salzsäure. Außerdem können noch andere metallische und erdige Salze, welche das Eiweiß zum Gerinnen bringen, angewandt werden. Ist das Eiweiß ausgeschieden, so wird der Galläpfelaufguss zugesetzt, um die Gallerte zu entdecken. Dann kann die ungerinnbare Substanz vermittelst salpetersaurem Silber und salzsaurem Zinn gefunden werden. Auch essigsaures und saures essigsaures Blei kann man zur Vergleichung anwenden.

Endlich wird das Verhältniß der Bestandtheile gesucht. Die Menge sämtlicher festen Bestandtheile, und somit auch die des Wassers ist schon durch Abdunstung gefunden. Um die Menge des Eiweißes zu erhalten, wird die Flüssigkeit mit salzsaurem Quecksilber gekocht, worauf das Eiweiß sich in fester Gestalt ausscheidet, und durch Aussüßen mit Wasser die übrig bleibende ungerinnbare Substanz, nebst den Salzen abge sondert wird. Dies Aussüßungswasser muß dann abgedunstet werden. Hat man den Rückstand getrocknet und sein Gewicht bestimmt, so äs chert man ihn ein und laugt die Asche aus. Diese Lauge wird wieder abgedunstet. Auf diesem Wege erhalten wir eine Reihe von Mengen, aus welchen das Verhältniß der verschiedenen Bestandtheile sich ergibt. Zuletzt wird auch die Salzmasse untersucht: dies Verfahren hat aber schon *Marcet* *) auf eine so treffliche Weise gezeigt, daß ich auf ihn verweisen kann.

Nachtrag.

Nachdem dies geschrieben, erhielt ich zur Untersuchung noch eine gemengte (particled) Flüssigkeit, d. i. eine solche, welche sichtbare feste Theile schwebend enthielt. Sie war aus einer Schenkelgeschwulst. Sie war undurchsichtig, ließ aber in der Ruhe einen Bodensatz fallen, worauf sie sich klärte und eine lichtzitrongelbe Farbe annahm. Sie war klebrig, leicht mischbar mit Wasser, leicht alkalisch und hatte ein spec. Gewicht von 1,02. In der Siedehitze wurde sie

*) S. diese Zeitschrift, *Widhoffs* und 490.

gänzlich fest, doch war das Geronnene weniger dicht als das vom Blutwasser. Die Farbe blieb gelblich. In kleine Stücke zerschnitten, gab sie wie das geronnene Blutwasser eine Flüssigkeit aus, welche aus ungerinnbarer Substanz, vermischt mit Salzen und etwas Eiweiß bestand. Der trockne Rückstand betrug $\frac{1}{16}$ der ganzen Flüssigkeit. Die chemischen Prüfungsmittel wirkten darauf völlig wie auf Blutwasser.

Der erhaltene Bodensatz war rehmartig fest, und bestand, wenn man ihn näher betrachtete, aus vielen weißen glänzenden Schuppen. Aus einem Gefäße ins andere gegossen, glich er halbgeschmolzenem Walrath, und schimmerte wie dieser. Er war vollkommen weiß und roch etwas nach Eiter. Er war stark alkalisch. Durch Kochen wurde er hart und zerreiblich. Er schien unauflöslich im Wasser, zertheilte sich aber darin und brachte den oben erwähnten Atlasschimmel hervor. Die Theilchen schieden sich allmählich wieder vom Wasser ab, und sammelten sich zu einer kugelförmigen schwimmenden Masse. Weder Mineralsäuren noch Gerbstoff wirkten darauf. Salzsäures Quecksilber nahm dem Bodensatz seinen eigenthümlichen Geruch und änderte seine Farbe in Dunkelgrau, aber Consistenz und Gewebe blieben unverändert. Silberpulver machte ihn härter und ebenfalls grau.

Der Satz wurde wiederholt mit Wasser ausgesüßt, aufs Filter gebracht und getrocknet. Jetzt war er fettig geworden, erweichte sich zum Theil in der Wärme, gab einen Fettfleck auf Papier, und verbrannte mit starkem Rauch, mit thiazischem Geruch und Zurücklassung einer schwammigen Hohle. Mit Kali in der Wärme behandelt löste sich die fettige Masse auf, und bildete eine saftartige Flüssigkeit. Aether

und Alkohol schienen selbst in der Siedehitze keine Wirkung hervor zu bringen, doch ließen sie beim Abdunsten ein dünnes Häutchen zurück, ein Zeichen, daß doch einige Auflösung Statt gefunden hatte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Bodensatz dieser Flüssigkeit eine besondere Substanz enthält, welche zwischen Eiweiß und Wachs in der Mitte zu stehen scheint, und daher *Zwischenwachs* genannt werden mag.

Ueber die
Dichtigkeiten der Auflösungen
bei ihrem
verschiedenen Gehalte,

VON

Professor Meinecke.

(Nebst einer graphischen Darstellung.)

Drei Anomalien sind an der Dichtigkeit wässriger Lösungen besonders auffallend:

1) Die Dichtigkeiten der Lösungen steigen oder fallen selten im einfachen Verhältnisse ihres Gehalts, sondern in höhern Graden.

2) Desses Steigen oder Fallen in höhern Graden ist oft nicht an allen Puncten gleichförmig.

3) Einige Auflösungen steigen an Dichtigkeit mit ihrem Gehalte und fallen darauf wieder, oder umgekehrt, und zwar ebenfalls nicht an allen Puncten gleichförmig.

Fehlern der Beobachtung kann man wohl einzelne oder kleine Abweichungen zuschreiben; sobald aber solche Anomalien übereinstimmend und zahlreich ge-

Auflösungen bei verschiedenem Gehalte. 421

gefunden werden, so muß man darin eine Bestimmtheit vermuthen, deren Gesetzmäßigkeit sich der Rechnung nicht entziehen kann.

Zur Auffindung dieser Gesetzmäßigkeit ist es bequem, die Reihen der Dichtigkeiten und Gehalte in eine Curve zu bringen, wie auf der beiliegenden graphischen Darstellung geschehen ist. Man übersieht hier mit einem Blicke eine Anzahl von Auflösungen, deren Dichtigkeit in sehr verschiedenen Verhältnissen zu ihrem Gehalte steht.

Die Tafel ist senkrecht in 10 Felder und jedes derselben wieder in 5 kleinere getheilt, so daß, da jedes der kleinern Felder 2 Procent umfaßt, die ganze Tafel senkrecht 100 Theile oder Procente angiebt, bey 0 reines Wasser und bey 100 reine Masse (von Säure, Ammoniak, Alkohol) angenommen.

Horizontale Felder enthält die Tafel 12 große, jedes wieder in 5 kleinere, oder in 2 Procente der Wasserdichtigkeit abgetheilt. Die Dichtigkeit des Wassers ist durch 1,00 ausgedrückt; von hier zählt die Tafel aufwärts bis zu 1,90, indem hier nicht mehr nöthig ist; und wieder abwärts bis zu 0,70 unter das Wasser herab, womit man bey den leichteren Flüssigkeiten ausreicht.

Die diagonalen Durchschnitte, welche die Curven bilden, zeigen zum einen an den senkrechten Abtheilungen die Gehalte und an der horizontalen Theilung die Dichtigkeiten der Auflösungen. Oder: die Dichtigkeiten geben hier die Ordinaten und die Gehalte die Abscissen. Der Anblick der Tafel wird diese Beschreibung noch deutlicher machen. Ist eine solche aräometrische Tabelle nicht zu klein und nur etwas sorgfältig ausgearbeitet, so kann man darauf, wie mit

422 Meinecke über die Dichtigkeiten der

einem verjüngten Maassstabe, "ohne Mühe und mit Sicherheit Zehntel eines Procents oder Tausendtheile des Ganzen (des Gehalts und der Dichtigkeit) ablesen. Und weiter geht man bei aräometrischen Beobachtungen nicht leicht.

Die vorliegende Tafel ist jedoch weniger zum Gebrauch im gemeinen Leben als zur wissenschaftlichen Ansicht bestimmt, daher auch eine Anzahl solcher Auflösungen, die selten vorkommen, zur Vergleichung mit aufgeführt wurden.

Die aufsteigenden Curven bezeichnen 12 Säuren, welche durch ihren Gehalt schwerer werden als das Wasser; absteigende Curven finden sich hier nur 4, nämlich für Alkohol, Blausäure und Ammoniak (für letzteres doppelt). Die Linien unterscheiden sich durch beigefügte Zeichen, wodurch zugleich die Zahl und die Orte der Beobachtungen, die zur Construction der Linie dienen, angegeben werden.

Eine kleine Nebentabelle wiederholt in etwas größerem Maassstabe die ersten Felder oder die ersten zehn Procente der schwächsten Auflösungen, um den Lauf der Linien, die hier nahe zusammen treten, bestimmter zu zeigen.

Die erste Säure der Tabelle, die *Phosphorsäure*, wächst mit ihrem Gehalte am schnellsten an Dichtigkeit, aber zugleich mit einer Gleichförmigkeit, die eine leichte Berechnung zulässt. Sie ist nach *Dalton's* Angaben gezogen; und für ihre Richtigkeit spricht die Uebereinstimmung, worin sie mit *Richters* *)

*) Ueber die neuern Gegenstände der Chemie X, 211.

Tabelle steht, wenn man nämlich den Wassergehalt der gesättigten Säure, den Richter nicht abzog, mit in Rechnung bringt. Auf der kleinen Nebentabelle finden sich nach Richter die ersten Procente, die bey Dalton fehlen, angegeben.

Unter dieser Säure steht die *Arseniksäure* (nach Richter *). Sie scheint noch einer Berichtigung zu bedürfen: denn offenbar ist sowohl der Gehalt als die Dichtigkeit der gesättigten liquiden Arseniksäure zu hoch angegeben. Uebrigens giebt sie mit der Phosphorsäure eine beinahe gleiche Curve.

Beinahe denselben Lauf nimmt die kieselhaltige Phosphorsäure, nach Richters **) Tabelle, welche genau zu seyn scheint.

Die Schwefelsäure ist hier dreyfach gezeichnet, nach den abweichenden Tabellen von Dalsöns, Vauquelin und Thomson.

Die Daltonsche ***) Linie, welche nach den zahlreichsten Versuchen gezogen ist, scheint der Wahrheit am nächsten zu liegen. Sie ist gerade bis zu 26 Gehalt und 1,52 Dichtigkeit, steigt dann gekrümmt an bis zu 60 Gehalt und 1,67 Dichtigkeit, wo sie sich umwendet zu einem kleinern Bogen.

Vauquelin's ****) Tabelle gibt eine andere Linie, die indefs bis auf eine Unregelmäßigkeit bey 46 Gehalt, die einige Abweichheit mit der vorigen hat, doch so, daß sie bey größerm Gehalte eine geringere

*) Gegenstände X. 131.

**) Gegenstände IV. 46.

***) System, übersetzt von Wolf II. 210. II. 211.

****) Schweiggers Journal II. 40.

Dichtigkeit angeht. Dies kann davon herrühren, daß die hiezu genommene Normalsäure schwächer war, als die Daltonsche, wörm Si Säure angenommen werden.

Die dritte Curve der Schwefelsäure, nach Thompson †), durchschneidet fast wie ein Zickzak bald die erste, bald die zweyte.

Größer sind die Unterschiede der beiden Linien der Salzsäure, nach Dalton ††) und Davy. Ersterer findet in der liquiden Salzsäure bey gleicher Dichtigkeit weit mehr Masse als letzterer, und zwar deshalb, weil er von etwa 64 Theilen salzsauren Gas 10 Theile für Feuchtigkeit abzieht. Nach Abrechnung dieser Differenz, die in den beiden verschiedenen Theorien über die Salzsäure ihren Grund hat, kommen sich beide Linien näher und weichen nur in einzelnen Punkten etwas von einander ab. Nach Davy wächst die Dichtigkeit der Salzsäure überall in geradem Verhältnisse ihres Gehalts; nach Dalton wächst ihre Verdichtung schnell in den höhern Graden ihrer Concentration,

Weinsteinsäure, Kieseläure, Citronensäure und Amelnsäure sind hier nach Richters Tabellen †) construirt sie geben beymähe gerade Linien: denn ihre Dichtigkeit wächst ebenfalls beymähe im Verhältnisse ihres Gehalts.

†) Annals of Philosophy, VIII, 236.

††) System, II, 97.

*) Gegenstände. VI, 43, 59, 72, 146.

Ganz ausgezeichnet verhalten sich die *Essigsäure* und *Auflösung*. Die Dichtigkeit der erstern wächst nach *Richter* *) anfangs schnell, dann langsamer, bis zu 72 Gehalt, und nimmt dann, nach *Gehlen* und *Mollerat*, bis zu 88 Gehalt wieder ab. Noch größer ist das Steigen und nachherige Sinken der Dichtigkeit bei dem zunehmenden Gehalte der Flusssäure, *Davy* † Untersuchungen zu Folge.

Mehr Gleichförmigkeit herrscht in der Verdichtung der leichten Auflösungen. Der Alkohol nach *Richter* **) beschreibt eine Curve, die nicht schwierig zu berechnen ist. Das liquide Ammoniak nimmt nach *Dallon* ***) mit seinem Gehalte im einfachen Verhältnisse an Dichtigkeit zu, und giebt daher eine gerade Linie, wovon die nach *Davy* ****) gezogene etwas abweicht (vielleicht, weil dieser das Ammoniakgas weniger stark getrocknet).

Die leichteste tropfbare Flüssigkeit, die *Blausäure*, ist hier vorläufig durch eine gerade Diagonale bezeichnet, aus Mangel zureichender Beobachtungen. Schon die Hauptzüge dieser Linien geben interessante Aufgaben zu Berechnungen, und können selbst zur Berichtigung der arithmetischen Tabellen und Instrumente führen, zumal wenn man nach *Lamberts* †) Rathes nicht bloß aus der Anzahl der Versuche über

*) Gegenstände VI. 33.

**) Ebd., VIII. 80.

***) System II. 230c.

****) Elemente I. 241.

†) In seiner Theorie der Zuverlässigkeit der Beobachtungen und Versuche, §. Beiträge zur Mathematik, Berlin 1756 S. 424 ff.

426 Meinel's über die Untersuchung der

dieser Punkte das Mittel zieht; sondern auch die unvermeidlichen Fehler der Beobachtungen auf die ganze Reihe derselben verteilt und dadurch noch mehr ausgleicht.

Aber wenn man auch den allgemeinen Lauf dieser Linien (oder den Gang dieser Progressionen) in eine Formel gebracht hat, so bleiben doch noch an einzelnen Stellen der Linien Anomalien, die nicht übersehen werden dürfen, wenn man etwas tiefer in chemische Gesetze eindringen will, als es der gewöhnliche Hausbedarf fordert.

Ist in den Abweichungen der Linien, in ihren untergeordneten Schwingungen oder Wellen ein Gesetz vorhanden, so muß die Stöchiometrie darüber Aufschluß geben.

Nun bemerken wir zuerst in der Auffälligkeit derselben in der Tabelle aufgeführten Körper, oder in dem Grade der höchsten Concentration dieser wässrigen Lösungen einen Zusammenhang mit den bestimmten Verbindungsverhältnissen, woraus wir schließen können, daß diese Körper nicht zu allen Mengen, sondern nur zu bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen eine besonders innige und durch Verdichtung ausgezeichnete Verbindung eingehen.

Die höchstconcentrirte liquide Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht enthält nach verschiedenen Angaben 81 bis 82 Säuremasse. Hier ist ein Antheil Säure an Gewicht 5,000, den Sauerstoff als Einheit gesetzt, verbunden mit 1 Antheile Wasser, an Gewicht 1,125, oder 81,649 Säure und 18,351 Wasser. Wird hier ein Antheil Säure zu 2 Volum Dampf und 1 Antheil Wasser zu 2 Volum Wasserdunst gerechnet, so verbin-

Auflösungen bei verschiedenem Gehalte. 427

setzt sich die Schwefelsäure mit einem gleichen Volumen Wasserdunst bei ihrer höchsten Concentration.

Die concentrirteste Salpetersäure enthält nach *Davy* 15 bis 16 Proc. Wasser. Wenn auch hier gleiche stöchiometrische Antheile zusammentreten, so ist der Gehalt dieser Säure 6,75 Salpetersäure und 1,125 Wasser, oder 85,714 Säuremasse und 14,286 Wasser.

Bei sehr niedriger Temperatur nimmt das Wasser, nach *Davy*, nahe ein gleiches Gewicht Salzsäure auf. Ein Antheil Salzsäure ist = 4,625; diese Menge erfordert 4,5 oder vier Antheile Wasser. Und da ein Antheil Salzsäure 4 Volumen entspricht, und vier Antheile Wasser acht Volumen darstellen, so verbindet sich das salzsaure Gas mit seinem doppelten Volumen Wasser. In dieser Concentration kann aber die liquide Salzsäure bei mittlerer Temperatur nicht bestehen; sie erfordert dann noch 2 Antheile Wasser, und besteht nun aus 4,625 Säuremasse und 6,75 Wasser, oder aus ohngefähr 40 Säure und 60 Wasser.

Das Ammoniakgas verbindet sich ebenfalls mit dem doppelten seines Volums Wasserdunst, wenn es liquid wird; denn die concentrirteste Ammoniaklösung enthält ohngefähr 32 Theile Ammoniak und 68 Theile Wasser; und diese Zahlen verhalten sich genau wie 2,125 und 4,5, oder die Zahlen des Ammoniaks und 4 Antheil Wassers, von welchen jene 4 Volumen und diese 8 Volumen entspricht.

Auch die Kleeensäure, Weinsteinsäure, Zitronensäure enthalten bekanntlich in ihrem krystallisirten Zustande Wasser in stöchiometrischen Verhältnissen.

Wenn nun die Hydrate dieser Säuren und Basen, oder ihre Verbindungen mit der geringsten Wassermenge, sich als neutrale Salze verhalten, so kann man

428 Meinecke über die Untersuchung der

vermuthen, daß auch die Hydrate im weitern Sinne, oder die Verbindungen dieser Körper mit größeren Wassermengen noch eine Aehnlichkeit mit sauren oder basischen Salzen behalten, und auf bestimmten Stufen der Verbindung sich besonders innig verbinden mögen. Daß dies der Fall ist, zeigen die Linien der Tabelle.

Die Linie der Schwefelsäure steigt am schnellsten an und bezeichnet dadurch die größte Verdichtung gerade an dem Punkte, wo sich 2 Antheile Wasser mit 1 Anth. Schwefelsäure verbinden, nämlich bei 67 Proc. Säuremasse: vor und nach diesem Punkte ist die Verdichtung geringer, als sie dem Gehalte nach seyn sollte. Mit jedem neuen Zusatze eines ganzen Antheils (oder 1,125 Gewichtstheilen) Wasser entsteht wieder eine Verdichtung in um so geringerm Grade, als die Menge der Wasserantheile sich vermehrt, bis endlich diese Oscillationen der Condensation so klein werden, daß man sie nicht mehr bemerken kann.

Die Linie der Salpetersäure zeigt eine besondere Verdichtung vorzüglich an den Punkten, wo sich 1; 2; 4 oder 8 Antheile Wasser mit 1 Antheile Säure verbinden, nämlich bei 85, bei 75; bei 60 und bei 40 Proc. Gehalt. In den Zwischengraden ist die Verdichtung bedeutend geringer.

Die Essigsäure erhält ihre größte Verdichtung bei etwa 74 Proc. Gehalt, genau da, wo sich 2 Antheile Wasser mit 1 Antheile Säure verbinden, den Antheil Säure zu 6,375 gerechnet. Vor und nach diesem Punkte nimmt die Verdichtung ab und wie es scheint, ebenfalls sprungweise.

Einige Auflösungen dagegen verdichten sich nicht in bestimmten Intervallen, sondern in regelmäßiger

Auflösungen bei verschiedenem Gehalte. 419

Progression ihres Gehalts, wie der Alkohol und die Phosphorsäure, daher diese eine eiförmige krumme Linie, ohne sehr merkbare Abweichungen oder Wellen beschreiben.

Anderer Auflösungen endlich scheinen sich weder in bestimmten Zwischenräumen, noch im Verhältnisse ihres Gehalts zu verdichten, sondern das Mittel der Wasserdichtigkeit und der (hypothetischen) Dichtigkeit der aufgelösten Substanz darzustellen, wie die Salzsäure und das Ammoniak, die daher durch eine gerade Linie, ohne merkliche Krümmung, ausgedrückt werden.

Um also aräometrische Gleichungen für die verschiedenen Auflösungen zu erhalten, wird man bei einigen bloß die Dichtigkeit des Auflösungsmittels und die Dichtigkeit des aufgelösten Körpers berechnen, bei andern wird man ausserdem die Progression der Verdichtungen sehen, und endlich bei andern wird man ausser der Dichtigkeit der sich verbindenden Körper, und ausser der fortschreitenden Verdichtung der Verbindung auch noch die Vermehrung dieser Verdichtung in bestimmten Intervallen, die von dem stöchiometrischen Werthe der Körper abhängt, in Rechnung bringen. Durch die letztere Operation wird man eine allgemeine aräometrische Gleichung erhalten.

Untersuchung

neuen, in den unreinen Arten des zu
Fahlun bereiteten Schwefels
gefundenen

Mineral-Körpers,

von
Iac. Berzelius.

Aus dem Schwedischen überetzt von

Carl Palmstedt.

(Fortsetzung von S. 344 d. vorig. Hefts.)

Selen-Metalle.

Selenium verbindet sich als electro-negativ, mit
den Metallen, welche dagegen electro-positiv sind,
wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuerer-
scheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich
die Intensität des Feuers etwas schwächer ist. Dafs
es nicht mit allen Feuer-hervorbringt, rührt hiebei
so wie beim Schwefel, davon her, dafs mehrere Me-
talle und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuer-
erscheinung hervorbringen sollten, eine so hohe Tem-
peratur zur Verbindung fordern, dafs das Selenium

schon abdestillirt, bevor das Gemische die Temperatur erhalten hat, welche erfordert wird, wenn die Verbindung in einem oder wenigen Augenblicken soll vor sich gehen können. Dieses ist z. B., mit Eisen und Zink der Fall.

Selen-Metalle haben mit den Schwefel-Metallen beinahe gleiche äußere Charaktere. Die meisten haben ein metallisches Aussehen, sind schmelzbarer als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selenium langsam mit schwacher azurblauer Flamme und mit Rettiggeruch. Es hält schwacher Selenium durch Rösten fortzutreiben, und dieses rührt offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Seleniums her. Selen-Metalle werden von Salpetersäure langsamer als Selenium allein aufgelöst, und einige z. B. Selen-Quecksilber, werden davon nur äußerst langsam oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen geschehen in deutlich bestimmten Verhältnissen, wobei Selenium mit dem Schwefel gleichförmige Stufen zu betreten scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selenium in zwei Verhältnissen vereinigt werden; erstens, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas gefällt wird, und zweitens, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Seleniums übergeht und eine Verbindung zurückläßt, welche, wie ich weiterhin anführen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Art, die Selen-Metalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Eine andere Methode ist auch, sie mit Selenium in

Überschufs zu vermischen und das überschüssige abdestilliren.

1) Selen-Kalium.

Wenn Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen wird, so vereinigen sich beide mit Entwicklung eines rothen Feuers, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selen-Kalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, welcher sich leicht vom Glase wegnehmen läßt und im Bruch krystallinisch ist. Er wird ohne Entwicklung von Gas und ohne Rückstand im Wasser aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbierre ähnlich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, weil das Selenwasserstoff-Kali, welches sich bei der Auflösung bildet, eine Portion Selenium auflöst, wobei selenhaltiges Hydroselenkali (Selenwasserstoffkali) entsteht.

Wenn Selenium mit überschüssigem Kalium vermischt wird, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform versetzten, überschüssigen Kalium, aus dem Gefäße geworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; dieses geschieht aber auch jetzt mit rother Farbe, welche jedoch mehr ins weinrothe spielt.

2) Selenium und Zink.

Es ist eben so schwer Zink mit Selenium, als mit Schwefel zu verbinden. Werden Zink und Selenium an verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmelzt das Selenium, zieht sich über die Oberfläche des Zinks hin, welche davon gleichsam amalgamirt wird; endlich destillirt Selenium davon ab, und läßt die Ober-

Fläche des Zink-Metalls mit einem citronengelben Pulver bekleidet. Wenn glühender Zink von Selenium in der Form von Dämpfen getroffen wird; so geschieht die Verbindung mit Explosion und die inwendige Seite des Gefäßes überzieht sich mit einem citronengelben Pulver, welches auch nach Abkühlung diese Farbe behält. Dieses Pulver ist Selen-Zink, welcher auf diese Art gebildet, ein gelbes, nicht metallisches Pulver darstellt. Dafs die citronengelbe Materie Selen-Zink und nicht Zinkoxyd ist, zeigt sich dadurch, dafs Salpetersäure unter Entwicklung nitrosen Gases, den Zink auflöst, und Selenium in der Form eines rothen Pulvers zurückläfst; wenn man das Gemische erwärmt, wird das Selenium ebenfalls unter Gasentbindung aufgelöst.

3) Selenium und Eisen.

Werden Eisenspäne mit Selenium vermischt und das Gemisch erhitzt, so vermischt sich das Eisen auf der Oberfläche mit Selenium, aber ohne Feuererscheinung. Wenn man dagegen in eine gläserne Röhre, wovon ein Ende zugeblasen ist, erst Selenium, und dann Eisenspäne legt, und die Eisenspäne bis zum angehenden Glühen erhitzt, so wird das Selenium in Gas verwandelt, welches, wenn es durch die Eisenspäne geht, sich mit dem Eisen verbindet und die Masse in Glühung setzt, welches so lange fort dauert, bis kein Selenium mehr aufgenommen wird. Dabei backt das Selen-Eisen zusammen, und sperrt oft den Ausgang für die nachkommenden Dämpfe. Das abgekühlte Selen-Eisen ist metallisch, dunkelgrau, ein wenig ins Gelbe spielend, hart, spröde und körnig im Bruch. Wird Selen-Eisen vor dem Löthrohre geröstet, so giebt es eine Portion Selenium mit Res-

ig'dampf ab; und schmilzt nach einer Welle zur schwarzen Kugel, welche unter dem Hammer zerspringt, glasigen Bruch hat und selenbares Eisenoxydul zu seyn scheint.

Wird Selen-Eisen in Salzsäure aufgelöst, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in Menge. Die erste Wirkung der Säure ist, daß die ganze Flüssigkeit sich trübt und zinnoberroth wird. Es sieht aus, als scheidet die Säure eine Portion Selenium in rothe Floken vom Eisen ab, welches doch nicht anders der Fall seyn kann, als daß der Selenwasserstoff, welcher sich bildet, von der in der Flüssigkeit enthaltenen atmosphärischen Luft zersetzt wird, wobey der Wasserstoff oxydirt und Selenium abgeschieden wird. Man sieht, daß es sich so verhalten müsse, daraus, daß wenn man, während der Entwicklung von Selenwasserstoff, die Lampe unter dem Gefäße, worin die Auflösung geschieht, wegnimmt, oder den Apparat auf andere Weise so abkühlt, daß die Luft in die warme Flüssigkeit eindringen kann, sich diese nach wenigen Augenblicken trübt und von gefülltem Selenium roth wird.

Wenn Selenwasserstoff mittelst Auflösung von Selen-Eisen entwickelt wird, so entsteht zugleich ein Wasserstoffgas, welches einen höchst stinkenden Geruch, weit unangenehmer als der von Guls-Eisen, hat, und welchen der Apparat sehr lange behält. Er wird nicht von Alkali aufgenommen, aber er schlägt eine Auflösung von Quecksilber in kalter Salpetersäure mit dunkler Farbe nieder. Ich habe sie nicht weiter untersucht. Mit einem Ueberschusse von Selenium verbindet sich das Selen-Eisen ziemlich leicht, und bil-

des dann ein dunkles, oder schwach in's Braune spielendes Pulver, welches nicht in Salzsäure aufgelöst wird, und am stärksten Feuer den Ueberschuss von Selenium abgiebt.

4) *Selenium und Kobalt*

Kobalt und Selenium vereinigen sich leicht und mit Feuererscheinung. Die Verbindung giebt im Glühen den Ueberschuss von Selenium, und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallisch glänzenden, im Bruch blättrigen Masse.

5) *Selenium und Zinn*.

Selenium und Zinn schmelzen leicht und mit Feuererscheinung zusammen. Das Zinn wird zur aufgeschwollenen Masse von grauer Farbe, welche starken Metallglanz hat, besonders wenn sie mit dem Polierstahl gestrichen wird, und auf den Stellen, welche das Glas berührt hatten. Vor dem Löthrohre wird diese Verbindung leicht und ohne Schmelzen zerlegt; das Selenium verflüchtigt sich und Zinnoxid bleibt zurück.

6) *Selenium und Kupfer*.

Wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man einen schwarzen Niederschlag in groben Flocken, welcher nach dem Trocknen dunkelgrau wird, und mit einem polirten Blutstein gestrichen, Metallglanz annimmt. Durch Destillation giebt er die Hälfte seines Seleniums ab.

Kupfer und Selenium schmelzen mit Feuererscheinung zusammen, und die Verbindung fließt noch lange vor dem Glühen. Sie ist dunkel stahlgrau von

Farbe, der Bruch ist dicht, und sie ähneln, dem Ansehen nach, dem Schwefelkupfer. — Sie wird im Röhren langsam zersetzt, giebt anfangs viel Selenium, aber verändert sich nachher sehr langsam, und nach anhaltendem Anblasen in der äusseren Flamme bleibt eine Kugel zurück, welche unter dem Hammer bricht und im Bruche dunkelgrau ist.

7) Selenium und Blei.

Blei und Selenium vereinigen sich mit Feuererscheinung. Das Blei schwillt dabei zu einer hellgrauen, porösen Masse auf, welche nicht schmilzt, ist weich, nimmt Politur an, und wird dann silberweiss. Im offenen Feuer dampft zuerst ein wenig Selenium ab und nachher, bei strengem Feuer, Selenblei in der Form eines dicken weissen Rauchs. Man kann das Rückständige in einer sehr strengen Hitze zum angehenden Schmelzen bringen. Bei anhaltendem gelinden Anblasen in der äusseren Flamme des Löthrohrs wird es zu basischem selenensauren Bleioxyde verwandelt, welches am Ende plötzlich in die Kohle eindringt und einen silberglänzenden Ueberzug von wiederhergestelltem Selenblei zurücklässt. Reines Blei nimmt in strengem Feuer eine Portion Selenblei auf, wird weisser und verliert an Weichheit und Geschmeidigkeit.

8) Selenium und Silber.

Silber wird von Selendämpfen schwarz. Werden beide zusammen erhitzt, so vereinigen sie sich unter Feuererscheinung, und man erhält eine sehr leicht schmelzbare Masse, woraus der Ueberschuss von Selenium abdestillirt werden kann. Die Masse erhält dann eine graue Farbe, und so lange sie geschmeidig ist, eine spiegelnde Oberfläche. Sie schmilzt noch lange vor dem Glühen. Nach der Abkühlung ist sie grau, kann,

ohne zu reifen, ziemlich platt geschlagen werden, und zeigt einen dunkelgrauen und blätterigen krystallinischen Bruch. Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt sie im ersten Augenblick eine Portion Selenium ab, und wird nachher schwerer schmelzbar. Unter fortdauerndem Feuer fährt sie fort, sich fließend zu halten, aber giebt sehr wenig Selenium ab. Das so behandelte Selen Silber ist jetzt geschmeidiger als vorher, aber zerbricht unter dem Hammer mit einem dunkelgrauen blätterigen Bruche.

Wenn ein aufgelöstes Silbersalz mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen dunkelgrau und pulverförmig ist. Erhitzt, schmilzt er erst im Glühen, giebt bei der Destillation kein Selenium ab, und giebt ein beinahe silberweißes Korn. Im offenen Feuer, z. B. vor dem Löthrohre, giebt er sehr wenig Selenium ab, und wird durch längeres Anblasen unbedeutend verändert. Diese Umstände scheinen darzuthun, daß Silber sich mit Selenium in zwei Verhältnissen verbindet, welche beide in der Glühhitze ausdauern, und von welchen die Verbindung mit dem meisten Selenium sehr leicht zu schmelzen ist. Im Rösten geht der Ueberschuß von Selenium weg, und die rückständige Verbindung im Minimum scheint dieselbe zu seyn, welche durch Fällung des Silbersalzes mit Selenwasserstoffgas erhalten wird. Das Silber kann nicht durch Schmelzen weder mit Borax, noch mit Alkali vom Selenium befreit werden. Eisen scheidet auch nicht das Silber aus dem Selen Silber ab, wie solches mit dem Schwefel Silber geschieht, sondern das Selen Silber vereinigt sich mit dem Eisen zu einer schwerschmelzlichen, spröden, im Bruch körnigen,

gelblich dunkelgrauen Masse. Wenn diese aber nachher mit Borax geschmolzen wird, so nimmt derselbe nach und nach Eisen und Selenium, beide vermuthlich oxydirt, auf und man erhält einen Silberregulus, mit einem schwarzen Glase umgeben.

Selensilber löst sich in kochender Salpetersäure auf und während des Abkühlens schießt selensaures Silberoxyd an. Vermischt man aber die Auflösung mit kaltem Wasser, so wird das Silberoxyd in der Form eines weissen Pulvers niedergeschlagen.

9) Selenium und Quecksilber.

Mit Quecksilber wird Selenium im Zusammenschmelzen vereinigt. Findet sich Quecksilber im Ueberschusse, so kann das Ueberschüssige abdestillirt werden, und es bleibt eine zinnweisse, zusammengebackene Masse zurück, welche nicht schmilzt, aber sich in glänzenden blättrigen Krystallen von zinnweisser Farbe sublimirt.

Erhält die Mischung im Gegentheile Ueberschuss von Selenium, so destillirt dieses zuerst ab, nachher kommt ein dunkles, weniger deutlich angeschossenes Sublimat, welches Quecksilber mit Selenium im Maximum zu seyn scheint, und zuletzt kommt die zinnweisse Verbindung.

Selenquecksilber wird sogar von kochender Salpetersäure wenig angegriffen. Es wird unter anhaltendem Kochen zum weissen Pulver verwandelt, welches selensaures Quecksilberoxydul ist, und die Salpetersäure enthält freie Selensäure aufgelöst. Wird die Flüssigkeit abgegossen und Salzsäure zugesetzt, so färbt sich die Masse im Augenblicke vom reducirten Selenium roth, und die Salzsäure löst Quecksilberoxyd auf, welches sich auf Kosten einer Portion Selensäure ge-

bildet hat. Diese Erscheinung zeigt sich bisweilen beim Ausziehen von Selenium aus dem rothen Schwefel, und setzte mich oft in Verlegenheit, weil ich keine Ursache finden konnte, warum Selenium von zugeworsener Salzsäure reducirt werden sollte, bis ich die Verhältnisse des selen-sauren Quecksilberoxyduls kennen gelernt hatte. — Selenquecksilber löst sich mit außerordentlicher Heftigkeit im Königswasser auf.

10) Selenium und Wismuth.

Wismuth und Selenium vereinigen sich leicht unter schwacher Feuererscheinung. Sie fließen im Glühen mit spiegelnder Oberfläche. Abgekühlt geben sie eine silberweiße, glänzende im Bruch stark krystallinische Masse.

11) Gold und Rhodium

habe ich nicht auf dem trockenen Wege mit Selenium verbinden können, aber ich zweifle nicht, daß diese Verbindung durch Niederschlagung mit Selenwasserstoff geschehen kann.

12) Selenium und Palladium.

Palladium wird mit Selenium unter schwacher Feuererscheinung vereinigt, und bildet eine ungeschmolzene, graue, zusammengebackene Masse. Vor dem Löthrohre giebt sie Selenium ab, und schmilzt in strengem Feuer zu einem Korn, welches weißgrau, langgestreckt, spröde und im Bruche krystallinisch ist. Es enthält also noch Selenium.

13) Selenium und Platina.

Selenium und Platina zum Pulver gebracht, verbinden sich leicht und unter lebhafter Feuererscheinung zum grauen, ungeschmolzenen Pulver. Selenium wird leicht im Glühen weggebrannt, und läßt die Pla-

rina rein zurück. Platintiegel werden leicht von selensauren Salzen angegriffen, wenn man sie in ihnen glüht; es geschieht sogar, wenn man selensaures Ammoniak bis nahe zur Trockne darin abdampft. Da mit Selenium verbundene Oberfläche wird dann dunkelgrau und kann nicht rein gescheuert werden; das Selenium wird aber leicht davon weggebrannt, wenn der Tiegel eine Weile ohne Deckel geglüht wird.

14) Selenium und Antimon.

Beide verbinden sich leicht und ohne Feuererscheinung. Die Verbindung schmilzt im Glühen und giebt nach der Abkühlung einen bleigrauen, metallischen, im Bruche krystallisirten Klumpen. Unter Zutritt der Luft zu starkem Glühen erhitzt, überzieht er sich mit einer glasartigen Schlacke.

15) Selenantimon und Antimonoxyd.

Schmelzen zu einer dunkel gelbbraunen, in dünnen Schichten durchsichtigen, glasartigen Masse, welche dem „vitrum antimoni“ ganz ähnlich ist.

16) Selenium und Tellurium.

Beide werden leicht ohne Feuererscheinung verbunden. Die Verbindung schmilzt leicht, kommt bald ins Kochen, und sublimirt sich zur dunklen, metallisch glänzenden Masse. Sie wird leicht oxydirt, und giebt helle, durchsichtige Tropfen, welche nicht flüchtig sind und selensaures Telluroxyd zu seyn scheinen. Die sublimirte Verbindung schmilzt noch lange vor dem Glühen, ist dünnfließend, ohne zähe zu seyn, kann nicht, wie Selenium allein, in Faden gezogen werden, und ist nach der Abkühlung dunkel eisengrau, spröde und im Bruche stark krystallinisch.

Selenium und Arsenik. Metallischer Arsenik wird nach und nach in Schmelzmitteln Selenium aufgelöst. Das von diesem oder jenem überschüssig zugesetzte, wird sublimirt, und man erhält eine leicht schmelzbare, schwarze Masse. Beim Rothglühen geräth es ins Kochen, und man erhält ein Sublimat, welches Arsenik mit Selenium im Maximum zu seyn scheint. Nachher fließt die Verbindung unter fortwährendem Glühen ganz ruhig in vollem Weißglühen destillirt sie in Tropfen über. Sie ist nach der Abkühlung schwarzlich braun spielend, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasartig glänzenden Bruch.

8. Selen-Alkalien, Erdarten und Metall-oxyde.

Selenium hat die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, sich mit stärkern Salzbasen direct zu verbinden, und diese sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit Salzbasen in dem Grade gleich, daß wenn nicht ihre rothe oder dunkelbraune Farbe einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie beim ersten Anblick als Schwefelverbindungen würde ansehen können. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Selenium vom Tellurium, welches weder auf dem nassen, noch auf dem trocknen Wege mit feuerfesten Alkalien Verbindungen eingeht, wenn es nicht vorher mit Wasserstoff versetzt ist.

Selen-Kali.

Wenn pulverförmiges Selenium mit concentrirter Lauge von ätzendem Kali gekocht wird, so wird es

allmählich aufgelöst, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkler Bierfarbe, daß sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem der Schwefelleber gleich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der gesättigten sauren Flüssigkeit wird auch von Wasserstoffgas eine kleine Portion Selenium gefällt zum Beweise, daß sich bei dieser Auflösung eine Portion Säure und Selenwasserstoff gebildet hat.

Wird Selenium mit ätzendem Kali in einem gläsernen Gefäße geschmolzen, so verbinden beide sich sehr leicht und das Selenium wird vom Kali im Glühen zurückgehalten. Die Verbindung ist von aschgrünlich dunkelbraun, aber die gegen das Glas zu liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Das mit Selenium verbundene Kali wird leicht im Wasser aufgelöst, und zieht nach und nach Feuchtigkeit aus der Luft.

Wird Selenpulver mit gepulvertem basischen kohlensauren Kali vermischt, und das Gemenge in einem Gasentwicklungssapparate erhitzt, so erhält man viel kohlensaures Gas, und Selenium verbindet sich mit dem Kali zu einer schwarzen, aufgeschwollenen, porösen Masse, welche noch bei angefangenem Glühen nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse gibt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Quantität Wasser übergossen, wird sie mit dunkler Bierfarbe aufgelöst. Bei mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flöckchen niedergeschlagen, und die Flüssigkeit erhält eine käsere Farbe. Man kann Selenium im Ueberschuss genommen, so bräunt das Alkali nicht mehr in Säuren auf; aber wenn das Alkali vorwaltet, so erhält sich das Selenium besser in der Auflösung; wenn Wasser zugesetzt wird.

Selenium und Ammoniak.

Kaustisches Ammoniak nimmt nicht Selenium auf, das Metall mag entweder mit Ammoniakgas, oder mit flüssigem kaustischen Ammoniak behandelt werden; aber wenn Selenkalkerde mit Salzsäure vermischt und das Gemenge destillirt wird, so geht in die Vorlage eine dicke Flüssigkeit über, welche stark hepatisch schmeckt, sich mit Wasser verdünnen läßt, und welche in offener Luft sich selbst überlassen; Ammoniak ausströmt, und wiederhergestelltes Selenium von einer dunkeln Braunertheilung Farbe zurückläßt. Wird Selen-Ammoniak mit viel Wasser verdünnt und in der Luft gelassen, so trübt es sich nach einer Weile; und erscheint bei durchgehendem Lichte gelb, bei aber im zurückgeworfenen Lichte blaßroth. Es dauert lange, bevor Selenium sich vollends absetzt. Bei der Verdünnung von Selenammoniak verdunstet viel Ammoniak und Selenium sublimirt sich im Halse der Retorte; diese Verbindung ist also sehr schwach, und wird selbst von ihrer Zubereitungspflanze zerfallen. Es bleibt, ausser salzsäurem Kalk, eine Portion überschüssig zugesetzten Selenkalks in der Retorte zurück, welcher jetzt auf Kosten des Wassers im Ammoniakischen einen Theil des Seleniums in Selenensäure und einen andern Theil in Selenwasserstoff verwandelt hat; wodurch die mit Salzsäure abergossene Masse, der Flüssigkeit einen Geruch von Selenwasserstoff mittheilt. Die Flüssigkeit trübt sich an der Luft und setzt Selenium ab.

Selenium und Kalkerde.

Wenn Selenium mit reiner ständiger Kalkerde vermischt und das Gemenge bis nahe zum Glühen er-

hitzt wird; so vereinigen sie sich und man erhält eine schwarze oder rothbraune, zusammengewirkte Masse, welche nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und im Wasser unauflöslich ist. Diese giebt, gerieben, ein dunkelbraunes Pulver, und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen rothen Flocken ab, zum Beweise, daß sie nicht bloß ein mechanisches Gemisch von Kalkerde mit Selenium gewesen ist.

Wird die dunkelrothe Verbindung bis zum Glühen erhitzt, so giebt sie Selenium ab, und erhält eine helle rothbraune Farbe. Sie giebt nur durch Reiben ein fleischrothes Pulver und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie die mit Selenium in Maximum verbundene Kalkerde.

Mischt man eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenalkali, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, welcher aus derselben Verbindung besteht.

Ich habe Selenkalkerde krystallisirt erhalten, wann eine Auflösung von Selenwasserstoffkalk im Wasser in einem unvollkommen zugefrorenen Glase von der Luft allmählig zerlegt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und Selenkalk setzte sich auf die Oberfläche ab. Auf den Seiten des Gefäßes setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle an, vierseitige Prismen mit querr abgeschnittenen Enden, so weit ich solchen bei der geringen Dimension der Krystalle bestimmen konnte. Die meisten hatten sich je drei und drei, mit Winkeln von 120° zusammengesetzt; bei einigen waren die Winkel nicht völlig gleich groß, und bei einigen hatten sich Sterne von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit hielt noch Kalkerde aufgelöst.

Die Salze von Baryt, Strontian, Talk, Thonerde und den übrigen Erdarten geben, mit einer Auflösung von Selenkali, unauflösliche fleischrothe Verbindungen, aus welchen Säuren Selenium abscheiden. Baryt und Strontianerde behalten das Selenium im Glühen. Von den anderen kann es nicht durch Destillation ausgejagt werden.

Wenn ein Metallsalz mit Selenalkali vermischt wird, so schlägt sich Selenium mit dem Metalloxyde zugleich nieder; dieses würde erfolgen, wenn auch zwischen beiden keine Verwandtschaft wäre, aber man hat guten Grund zu schliessen, daß, da Selenium eine so ausgemachte Verwandtschaft zu den stärkeren Salzbasen hat, es auch nicht ohne eine solche für die schwächeren seyn wird, weshalb also diese Niederschläge als mit Selenium verbundene Metalloxyde angesehen werden müssen. Ich habe mit diesen Verbindungen gar keine speciellen Versuche gemacht; ich habe mich bloß von ihrem Daseyn überzeugt.

Auch der Schwefel hat diese Eigenschaft mit dem Selenium gemein, aber die Schwefelmetalloxyde sind bisher nicht untersucht. Ich habe in meinem *Lärbok i Kemien*, 2 Th. S. 113, 213 gezeigt, daß sowohl Eisenoxydul als Ceroxydul, beide auf dem trockenen Wege mit Schwefel verbunden werden können.

Selenium hat endlich noch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und in fetten Oelen aufgelöst zu werden, aber es wird nicht von flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selenium in Baumöl erscheint bei dem Durchsehen gelblich, aber im zurückprallenden Lichte ist sie blaßroth und trübe. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe

und verliert im Gestehen ihre rothe Farbe, aber die Farbe kommt im Schmelzen wieder. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch und Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oeles zersetzt.

g) Selensaure Salze:

Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie nimmt Silberoxyd von der Salpetersäure, und Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure, als von Salzsäure auf. Sie jagt durch ihre geringe Flüchtigkeit sowohl Salzsäure als Salpetersäure aus stärkeren Basen aus; aber sie muß im Gegentheile, ihrer eigenen Flüchtigkeit wegen, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Boraxsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie doch in Verwandtschaften mit der Arseniksäure zu wetteifern, oder vielleicht etwas hinter dieser zu stehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischen Basen haben, eben so wie die phosphorsauren, arseniksauren und boraxsauren, die Eigenschaft, alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich, oder wenigstens sehr schwer aufzulösen. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal den Sauerstoff der Base, und ihre Sättigungscapazität ist = 14,37. Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsgraden: in dem ersten nimmt die Basis doppelt so viel Säure wie im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle im Wasser auflöslich; einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten Sättigungsstufe, welche ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, hält die Säure 4mal den Sauerstoff der Basis. Diejenigen, welche

Alkali zur Base haben, reagiren deutlich auf Säure, und man kann keine völlig neutrale (d. h. auf Pflanzenfarben nicht reagirende) Verbindung von Alkali und Selensäure auf andere Art erhalten, als daß man Auflösungen von neutralen, mit dem sauren Salze vermischt, bis die Flüssigkeit nicht mehr reagirt. Abdampfen scheidet aber das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück, und reagirt alkalisch. Im höchsten Sättigungsgrade, welchen ich Quadriselestate nennen will, ist die Base mit 4mal soviel Säure, als im neutralen verbunden. Ich habe mit dieser Classe von selensauren Salzen kaum mehr gethan, als mich zu überzeugen, daß sie mit einigen Basen, besonders mit Alkalien, wirklich existiren.

Die Selensäure ist im Gegentheil sehr abgeneigt, basische Salze zu geben, und mit solchen Basen, welche mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. Bleioxyd, kann man durch Digestion mit kausischem Ammoniak kein basisches selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd in der Destillation einen Theil seiner Säure abgiebt, und ein basisches Salz zurückläßt. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die relativen Verhältnisse der Säure und der Base in den basischen Salzen auszuforschen.

Selensaure Salze werden oft beim gelindesten Brennen zum Theil zerlegt; dieses rührt von fremden brennbaren Materialien her, welche sich gewöhnlich bei jeder Behandlung, besonders von den Filtern, in geringer Menge einmischen können. Ein kleiner Theil der Selensäure wird zersetzt, und Selenium bleibt,

mit der Base verbunden, zurück. Alkalische Salze lösen sich dann mit röthlicher Farbe auf, Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und wenn die Erdsalze in Salzsäure aufgelöst werden, bleibt Selenium in rothen Flocken unaufgelöst. Dieser Umstand tritt nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter vermischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Wird ein selensaures Salz, dessen Base ein Alkali oder eine Erdart ist, mit Kohlenpulver vermischt und erhitzt, so wird Selenium reducirt, erhält sich aber in Verbindung mit der Base, wenn diese ein Alkali oder eine alkalische Erde ist. Von den andern wird sie im Glühen ausgejagt. Bei diesen Zerlegungen entsteht kein Verpuffen. Selensaure Metallsalze werden durch Kohlenpulver gemeiniglich zu Selenmetallen reducirt.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen aber reinen Salzgeschmack, dem der salzsauren und phosphorsauren vollends gleich, und Metallsalze haben den Geschmack der Base, eben so, wie es mit andern Säuren der Fall ist.

1) *Selensaures Kali.*

Das neutrale Salz ist, beinahe in allen Proportionen, im Wasser auflöslich. Nach dem Abdampfen zur Honigsconsistenz überzieht es sich mit einer Salzrinde, welche aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich ebenfalls auf dem Boden des Gefäßes ab.

Es schiefet nicht während des Abkühlens der Flüssigkeit an, sondern es ruft fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zur anebenen, schroffen Masse ein, welche sich in der Luft ein wenig aufwehlet. In Feuer hiefet es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird während des Abkühlens weiß. Dieses Salz ist nicht im Alkohol auflöslich.

Das *Biseleniat* schiefet langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten; sie bildet dann beim Abkühlen federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse so erfüllen, daß sie gesteht. Es feuchtet sich in der Luft an. Es wird zu geringem Theil in Alkohol aufgelöst; giebt den Ueberschufs von Säure unter fortwährendem Glühen ab.

Das *Quadriseleuiat* kann nicht zum Anschließen gebracht werden, und wenn es eintrocknet, zerfällt es sehr geschwinde.

2) *Selensaures Natron.*

Das neutrale Salz ist im Wasser sehr leicht auflöslich. Es schmeckt wie Borax. Nachdem seine Auflösung die Consistenz eines Extracts erhalten, setzt sie durch anhaltendes Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer Emaille ähnlichen Rinde überzogen. Zum völligen Eintrocknen gebracht, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht vom Alkohol aufgelöst.

Das *Biseleniat* schiefet erst an, nachdem die Auflösung zur Syrupconsistenz abgedampft ist, und man die Flüssigkeit auf einer kalten Stelle sich selbst überläßt. Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger

Figuren, theils kleiner Körner, welche aus unzähligen schon Strahlen bestehen. Das Salz verwittert nicht; verliert aber im Erhitzen sein Wasser und schmilzt darauf zur hellgelben Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen weiß, krystallinisch und im Bruche strahlig ist. Bei angehendem Glühen geht der Ueberschuss von Selenensäure in der Form eines weißen Rauchs fort und läßt endlich das neutrale Salz zurück.

Das *Quadriseleuiat* schiefet im Strahlen an, wenn es dem freiwilligen Abdampfen überlassen wird. Es verwittert nicht.

Das selenensäure Natron diente mir zur Erforschung des Sättigungsgrades der alkalischen Salze, im Vergleich mit demjenigen der Erde und Metallsalze. Inzwischen ist die Analyse dieser Salze nicht so einfach, wie man es erwarten möchte. Eine Auflösung des selenensäuren Natrons mit Salzsäure zu vermischen, und das Selenium mit Schwefelwasserstoff niederzuschlagen, gelingt nicht. Wenn man keinen Niederschlag mehr erhält und salpetersaures Natron in der Flüssigkeit zu haben glaubt, so findet man, daß sich Schwefelselenium während des Abdampfens aufs Neue absetzt; und wenn die Salzmasse endlich geglüht wird, so riecht sie stark nach Selenium, und es verbindet sich Selenium mit der Platina des Tiegels. Diese Analyse gelang am besten, wenn trockenem, zum Pulver gebrachtem, selenensaurem Natron, mit doppelt so viel an Gewicht reinen Salmiak, vermischt und das Gemenge in Destillation erhitzt wurde, bis daß der Salmiak und das Selenium sich verflüchtigt hatten, wornach salzsaures Natron übrig war und gewogen werden konnte.

100 Th. lange geschmolzenes und nachher pulverisirtes selenensaures Natron gaben auf diese Art 66 $\frac{2}{3}$

Th. salzsaures Natron, welche 35,5 Theilen Natron entsprechen. 100 Th. Selenensäure sättigen also 55 Th. Natron, dessen Sauerstoff 14,11, oder etwas weniger, als es nach der vorher angeführten Sättigungscapazität der Säure seyn sollte, ausmacht. 100 Th. Selenensäure waren also mit 28,48 Th. Natron vereinigt gewesen, welche 7,5 Th. Sauerstoff enthalten, welches ein wenig mehr beträgt, als die Hälfte von dem, was die Säure im neutralen Salze aufgenommen hatte. Uebrigens muß ich anmerken, daß es sehr schwer hält, diese Salze gerade auf den Sättigungspunkt zu bringen; denn im neutralen Salze hängt die letzte Portion überschüssiger Säure hartnäckig beim Glühen an, und im Biseleniat kann man schwerlich alles Wasser entfernen, ohne daß ein wenig von der Säure mitfolgt.

3) Selen-saures Ammoniak.

Man erhält das neutrale Salz, wenn Selenensäure in etwas überschüssigem, concentrirtem, kaustischem Ammoniak aufgelöst, und die Flüssigkeit im offenen Gefäße auf einer temperirten Stelle gelassen wird. Es scheidet dabei nach und nach theils in federähnlichen Krystallen, theils in viereckigen Tafeln an. Die Krystalle werden, in der Luft wieder feucht.

Das Biseleniat wird gebildet, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit Wasser abdampft und eine strahlige krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie wird nicht in der Luft verändert.

Man erhält das Quadriseleniat, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure vermischt wird. Man kann es

nicht zum Anschließen bringen, und wenn man es zur Trockne abdampft, so verdunstet es bald in der Luft wieder.

- Wird selensaures Ammoniak für sich im Destillationsgefäße erhitzt, so geht zuerst Ammoniak und Wasser weg; wornach das Salz sich so zu zersetzen anfängt, daß der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; Stickgas und Wasser entwickeln sich sodann in Menge, es sublimirt sich etwas Quadriseleniat, und geht mit der Flüssigkeit in die Verflüchtigung über, oder bisweilen setzt es sich in trockener Form im Gewölbe der Retorte, und auf dem Boden fließt geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung geschieht mit starkem Aufrausen, aber ohne Verpuffen, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welcher ich zu arbeiten Gelegenheit gehabt.

A) Selensaure Baryterde.

Die neutrale Verbindung wird durch Vermischung seltsaurer Baryterde mit einer Auflösung des selenhaltigen Kalis erhalten. Es ist ein im Wasser unlösliches, weißes Pulver, welches die Farbe des getrockneten Lackmuspapiers nicht verändert und welches sich sowohl in Selensäure als in Salzsäure und Salpetersäure auflöst. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, welche das Glas zum Schmelzen bringt, und scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

Man erhält das Biseleniat, wenn kohlenstaurer Baryterde in Selensäure, so lange ein Aufbrausen entsteht, aufgelöst wird. Dampf macht die Auflösung ab, so schießt das Salz in runden, bisweilen auf der Oberfläche polirten Körnern, zusammengesetzt aus concentrirten Strahlen, an. Wenn das Salz keinen Ueber-

Abdunstung von Säure, so saßet dem im Biseleniat enthaltenen, hat, und die Auflösung dem freiwilligen Abdampfen überlassen wird, so schießt sie als eine emailleweiße, verworrene, körnige Salzmasse an, welche vom Wasser langsam wieder aufgenommen wird. Mit kautischem Ammoniak vermischt, wird das neutrale Salz niedergeschlagen.

3 Grammen neutrale, wasserfreie, selensaure Baryterde wurden in Salzsäure aufgelöst, wobei ein wenig Selenium abgeschieden wurde, welches sich durch Zusatz von Salpetersäure wieder auflöste. Die Baryterde wurde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, und gab 2,765 schwefelsauren Baryt, welche 1,1586 Gr. Baryterde entsprechen. 100 Th. Selensäure waren also mit 137,7 Th. Baryterde vereint gewesen, deren Sauerstoff 14,38 oder so übereinstimmend ist, als man es mit der aus der Zusammensetzung der Säure berechneten Sättigungscapazität erwarten kann. 1,1586 Gr. wasserfreies Biseleniat, auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,785 Gr. schwefelsauren Baryterde, welche 0,5153 Gr. der reinen Erde entsprechen. 100 Th. Selensäure waren also mit 68 Th. Baryterde vereint gewesen, welches mit unbedeutender Abweichung die Hälfte der im neutralen befindlichen ist. Hier findet also dasselbe Verhältniß Statt, welches wir bei den Natriumsalzen gefunden haben.

5) Selensäure, Strontianerde.

Das neutrale Salz ist ein unauflösliches weißes Pulver. Man erhält das Biseleniat, wenn kohlen saure Strontianerde, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, von Selensäure aufgelöst wird. Es setzt sich, bei allmählicher Abdampfung, in der Form einer emailleweißen,

wenig oder gar nicht krystallinischen Masse, ab, welche wieder sehr langsam, selbst im kochenden Wasser, aufgelöst wird. Das trockene Salz schmilzt durch Erhitzung, giebt sein Wasser ab, und schwillt darnach zu einer porösen Masse auf, woraus der Ueberschufs von Säure unter fortdauerndem Brennen ausgejagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

6) *Selensaure Talkerde.*

Das neutrale Salz ist schwer aufzulösen und schlägt sich bei der Auflösung des kohlensauren Kalks in Selensäure nieder. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz wie kohlensaurer Kalk. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas stark an, und es entsteht ein Aufbrausen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, welche sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so daß das Salz herausfließt. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurer Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, welche ich nicht recht erklären kann. Das Biseleniat ist im Wasser auflöslich und schießt bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, welche sich nicht in der Luft verändern. Hausische Ammoniak zieht den Ueberschufs von Säure aus; er wird ebenfalls im Brennen verjagt.

7) *Selensaure Talkerde.*

Die Selensäure zerlegt die kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwer aufzulösendes neutrales Salz, welches nach dem Anstrecken krystal-

linisch ist. Dieses Salz löst sich in einer Menge kochenden Wassers auf, und schießt aus dieser Auflösung, unter fortwährendem Abdampfen, in feinen Körnern an, welche sich unter dem Vergrößerungsglase, theils als kleine vierseitige Tafeln, theils als vierseitige Prismen zeigen. Wird dieses Salz erhitzt, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird emailleweiß, schmilzt nicht im Glühen und entläßt nicht seine Säure, greift aber das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbrochen wird.

Man erhält das *Biseleniat*, wenn das vorhergehende in Selensäure aufgelöst und die im Ueberschuß zugesetzte Säure mit Alkohol extrahirt wird, wobei es in der Form einer weichen teigigen Masse, die sich in der Luft anfeuchtet, abgeschieden wird. Es läßt sich schwerlich zum Anschiefen bringen.

8) Selensaure Thonerde.

Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn salzsäure Thonerde, alles Ueberschusses von Säure durch Abdampfen beraubt, im Wasser aufgelöst und mit Biseleniat von Ammoniak niedergeschlagen wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht davon gefällt, sondern dazu wird ein neutrales, selensaures Alkali erfordert. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver. Im Brennen giebt es zuerst Wasser und sodann die Säure.

Das *eleniat* wird erhalten, wenn man das vorhergehende, oder das Hydrat der Thonerde, in Selensäure auflöst, und die Flüssigkeit abdampft. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farblosen, wasserklaren Masse ein.

9) *Selensaure Beryllerde*

ist ein weißes unauflösliches Pulver. Das *Biseleniat* ist auflöslich, und trocknet während des Abdampfens zu einer gummiähnlichen Masse, welche Risse erhält, ein. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

10) *Selensaure Yttererde*

bildet einen weißen, käseähnlichen Niederschlag, welcher von überschüssiger Selessäure nicht aufgelöst wird. Nach dem Trocknen ist er ein weißes Pulver, welches im Brennen zuerst Wasser und dann die Säure giebt.

11) *Selensaure Zirkonerde*

ist ein weißes unauflösliches Pulver. Es wird nicht von Selensäure aufgelöst, aber im Brennen zersetzt.

12) *Selensaures Zinkoxyd*

ist ein im Wasser unauflösliches krystallinisches Mehl. In einer höheren Temperatur giebt es zuerst Wasser, und schmilzt nachher zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen weiß und im Bruche krystallinisch wird. Erhitzt man selensaures Zinkoxyd bis zum Weißglühen, so kommt es ins Kochen, Selensäure wird sublimirt und die Masse gesteht endlich. Sie ist dann *basisches selensaures Zinkoxyd*, welches durch Hitze nicht weiter zerlegt wird.

Das *Biseleniat* ist im Wasser leicht auflöslich und trocknet zu einer geborstenen, gummiähnlichen Masse ein.

13) *Selensaures Manganoxydul*

ist ein unauflösliches weißes Pulver, welches im Trocknen zum feinkörnigen Mehle wird, und der kohlen-

sauren Kalkerde ähnelt. Es schmilzt ziemlich leicht, ohne seine Säure zu entlassen, wenn es nicht zugleich von der Luft getroffen wird; wobei das Oxydul oxydirt wird und die Säure weggeht. Das geschmolzene Mangansalz hat die Eigenschaft, das Glas voller Blasen zu machen, in höherem Grade als die Salze mit Kalk und Talkerde. Die Blasen durchbohren das Glas und steigen zu seiner Oberfläche hinauf, wo sie zerplatzen und Löcher zurücklassen, ohne das dazwischenliegende Glas vom Mangansalze gefärbt wird.

Das *Biseleniat* ist leicht aufzulösen, und trocknet zu einer Salzmasse ein.

14) *Selensaures Uranoxyd*

ist ein zitronengelbes Pulver, welches im Brennen seine Säure entläßt, während ein grünes Oxyd zurückbleibt. Das *Biseleniat* trocknet zu einem blafs gelben, durchsichtigen Firnis ein, welcher, wenn das Wasser fortgejagt wird, undurchsichtig, weiß und krystallinisch wird.

15) *Selensaures Ceroxyd*

ähnelt dem vorhergehenden an Aussehen und Verhalten. Das *Biseleniat* eben so.

16) *Selensaures Ceroxydul*

ist ein weißes unauflösliches Pulver, welches in überschüssiger Selensäure aufgelöst wird.

17) *Selensaures Eisenoxydul.*

Eisen wird von der Selensäure wenig angegriffen. Es erhält nach wenigen Augenblicken eine kupferrothe Farbe und dann hört alle Reaction auf.

Wird eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit der Auflösung eines neutralen selensauren Alkali ver-

mischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher bald ins Graue zu spielen anfängt, und welcher, wenn er aufs Filtrum genommen und gewaschen wird, eine gelbe Farbe annimmt. Wird noch nasses selensaures Eisenoxydul mit Salzsäure übergossen, so wird es zersetzt, besonders wenn das Liquidum warm ist; das Eisenoxydul wird auf Kosten einer Portion Selensäure oxydirt, und reducirtes Selenium wird in der Form eines zinnberrothen Niederschlages abgetrennt. Die Auflösung enthält salzsaures Eisenoxyd und freie Selensäure.

Man erhält das *Biseleniat*, wenn das vorhergenannte Salz in Selensäure aufgelöst, oder wenn ein Eisenoxydulsalz mit einem Biseleniat von alkalischer Basis vermischt wird; der Niederschlag löst sich anfangs in der Flüssigkeit wieder auf, fängt aber bald an, zu Boden zu fallen. Seine Auflösung wird im Kochen zersetzt, wobei selensaures Eisenoxyd und Selenium in der Form eines braunen Pulvers zusammen niedergeschlagen werden.

18) *Selensaures Eisenoxyd.*

Man erhält das neutrale Salz, wenn ein neutrales Eisenoxydsalz mit neutralem selensauren Alkali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist weiss und spielt im Trocknen unbedeutend ins Gelbe. Erhitzt, verliert er zuerst chemisch gebundenes Wasser, und wird roth. Bei einer höheren Temperatur sublimirt sich die Säure, welche daraus völlig verjagt werden kann.

Wenn man Eisen in einem kochenden Gemenge von Selensäure mit Hönigswasser auflöst, mit der Vorsicht, dass die ganze Quantität der Salpetersäure nicht

ersetzt wird, so setzt sich während des Abdampfens ein pistaciengrünes Salz in verworrenen, blätterigen Krystallen auf der inwendigen Seite des Glases ab. Ich habe Grund, dieses Salz als das *Biseleniat* des Eisenoxyds anzusehen. Es wird nicht im Wasser aufgelöst. Salzsäure löst es mit rothgelber Farbe auf und von ätzendem Kali wird die Auflösung mit rother Farbe niedergeschlagen, so daß die grüne Farbe hier nicht der Anwesenheit von Eisenoxydul zugeschrieben werden kann. Im Brennen giebt es zuerst Wasser und wird schwarz oder dunkelroth, wornach die Säure sich sublimirt und rothes Eisenoxyd übrig bleibt. Ein Beweis, daß das Salz nicht Oxydul enthält, ist: daß bei dieser Gelegenheit kein Selenium reducirt wird.

Wenn eines der vorhergehenden Salze mit kautischem Ammoniak digerirt wird, so zieht dieses einen Theil der Selensäure aus, und läßt ein rothes basisches Salz unauflöst. Dieses basische Salz hat die nämliche Eigenschaft wie basisches salpetersaures oder salzsaures Eisenoxyd, daß es nämlich beim Filtriren leicht mit durch das Papier geht. Es wird im Brennen zerstört. Nach einem analytischen Versuche, worauf ich jedoch kein besonderes Gewicht legen kann, besteht es aus 53 Th. Säure und 48 Th. Eisenoxyd; der Sauerstoff der Säure ist also dem des Oxyds an Quantität gleich.

19) *Selensaures Kobaltoxyd*

ist unauflöslich und blaßroth. Das *Biseleniat* ist auflöslich und trocknet zu einem klaren, schön purpurrothen glänzenden Firniß ein.

20) *Selensaures Nickeloxyd*

ist unauflöslich und weiß, so lange es in der Flüssig-

keit, woraus es niedergeschlagen wird, liegen *bleibt*. Im Hintrocknen wird es blaß apfelgrün. Das *Biseleniat* ist auflöslich und trocknet zu einer klaren, ins Grüne spielenden, gummiähnlichen Masse ein.

21) *Selensaures Bleioxyd.*

Selensäure schlägt das Bleioxyd sowohl aus salzsaurem, als aus salpetersaurem Bleioxyd nieder. Aus dem letzteren enthält der Niederschlag zugleich Salpetersäure. Am reinsten erhält man es, wenn salzsaures Bleioxyd mit selensaurem Alkali niedergeschlagen wird. Es ist ein weißes, schweres Pulver, welches geschwinde zu Boden fällt und welches nicht von überschüssiger Säure aufgelöst wird. Es schmilzt wie Hornblei, aber fordert dazu eine etwas höhere Temperatur als dieses. Die geschmolzene Masse ist gelblich und durchsichtig, aber sie wird nach dem Abkühlen wieder weiß, undurchsichtig und im Bruche krystallinisch. Im Weißglühen kommt das Salz ins Kochen, wobei Selensäure sublimirt wird. Nach einer Weile hört das Kochen auf und es bleibt ein *basisches Salz* übrig, welches nach dem Abkühlen halb durchsichtig ist und einen glänzenden grobkrystallinischen Bruch hat. Ammoniak vermag nicht aus dem frisch gefällten noch feuchten selensauren Bleioxyd die Säure auszuziehen, oder es zu einem basischen Salze zu verwandeln.

Selensaures Bleioxyd wird durch Schwefelsäure sehr langsam zersetzt und diese muß dazu sowohl kochend heiß, als concentrirt, angewandt werden. 100 Th. selensaures Bleioxyd gaben 90,63 Th. schwefelsaures Bleioxyd, welche 66,67 Proc. Bleioxyd entsprechen, das ist auf 100 Th. Säure, 200 Th. Bleioxyd, deren

Sauerstoff $\frac{14,34}{100}$ ist, oder dem im Barytsalze gefundenen gleich kommt.

2 Grammen neutrales, scharf getrocknetes, salpetersaures Bleioxyd wurden im Wasser aufgelöst und zu einer Auflösung von selensaurem Ammoniak, welches im Ueberschusse da war, gemischt. Der Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen; dieser wog nach dem Trocknen und Erhitzen zu etwas über + 100 Grad, 2,01 Grammen. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurden aus der Flüssigkeit 0,0075 Grammen schwefelsaures Bleioxyd niedergeschlagen, woraus erhellt, daß selensaures Bleioxyd im Wasser nicht ganz unauflöslich ist. Nach diesem Versuche werden 100 Th. Selensäure von 200 Th. Bleioxyd gesättigt, so wie wir es aus dem vorherigen Versuche fanden.

22) Selensaures Kupferoxydul

ist ein unauflösliches weißes Salz, welches man erhält, wenn Kupferoxydulhydrat mit Selensäure übergossen und digerirt wird.

23) Selensaures Kupferoxyd.

Wenn eine warme Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds mit einer Auflösung von Ammoniak-Bisulphat vermischt wird, so erhält man einen gelblichen, käseähnlichen Niederschlag, welcher sogleich nach der Bildung zu einer Sammlung kleiner, seidenglänzender Krystallkörner von einer schönen, bläulichgrünen Farbe zusammensinkt. Dies ist neutrales selensaures Kupferoxyd. Es wird weder vom Wasser noch von überschüssiger Selensäure aufgelöst. Erhitzt, verliert es sein Krystallwasser und wird leberbraun; bei noch

höherer Temperatur schmilzt es, wird schwarz, geräth ins Kochen, und entläßt Selensäure, wobei endlich Kupferoxyd zurückbleibt.

Basisches selensaures Kupferoxyd ist ein pistaciengrünes Pulver, welches man erhält, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit überschüssiges Alkali enthaltendem selensauren Ammoniak vermischt wird. Im Brennen wird es schwarz, giebt Wasser, bläht sich auf und verliert seine Säure.

24) *Selensaures Zinnoxid*

ist ein weißes unauflösliches Pulver. Es wird von Salzsäure aufgelöst, aber es schlägt sich durch Verdünnung der Säure nieder, wird im Brennen zersetzt giebt zuerst Wasser, dann die Selensäure, und Zinnoxid bleibt übrig.

25) *Selensaures Quecksilberoxydul.*

Selensäure schlägt aufgelöstes salpetersaures Quecksilberoxydul nieder. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver. Erhitzt, schmilzt er zur dunkelbraunen Flüssigkeit, welche im Abkühlen helter wird, so daß die erstarrte Masse nur gelb ist. Das Salz kommt leicht ins Kochen, und destillirt in braunen Tropfen, welche sich zu einer Masse sammeln, die nach der Abkühlung bernsteingelb und gewöhnlich durchsichtig ist. Kaustisches Kali zieht daraus die Säure mit Hinterlassung eines schwarzen Quecksilberoxyduls. Salzsäure zerlegt das Salz; sogar das geschmolzene, löst Quecksilberoxyd auf, und scheidet wiederhergestelltes Selenium aus, so wie ich es schon beim Selenquecksilber angeführt habe.

26) *Selensaures Quecksilberoxyd*

wird erhalten, wenn Selensäure mit Quecksilberoxyd gesättigt wird. Es bildet ein weißes, im Wasser schwerauflösliches Pulver.

Man erhält das *Biseleniat*, wenn eine Auflösung, woraus das neutrale Salz sich niederschlagen angefangen, zur Krystallisation abgedampft wird. Es schießt in großen, gestreiften, prismatischen Krystallen an, welche sehr viel Krystallwasser enthalten. Es ist zum geringen Theil in Alkohol auflöslich, wird von Alkalien unvollkommen zersetzt, besonders von kohlensauren; sogar ätzendes Kali schlägt daraus das Quecksilberoxydul nicht völlig nieder, sondern das Hochsalz muß eine Weile geglüht werden, wenn man es vollkommen quecksilberfrei erhalten will. Das *Biseleniat* des Quecksilberoxyds hat mit dem Sublimat ganz gleichen Geschmack, schmilzt in seinem Krystallwasser, und, je nachdem dieses verjagt wird, besteht es zu einer krystallinischen Salzmasse, welche nicht mehr schmilzt und welche unverändert sublimirt wird. Aus einer Auflösung dieses Salzes, dieselbe mit schwefeliger Säure vermischt, erhält man einen weißen oder hellgrauen Niederschlag, welcher selensaures Quecksilberoxydul ist. Er wird in einigen Augenblicken von Selenium roth, welches zugleich zu Boden fällt, und sich dem Niederschlage überall ziemlich gleich einmischt.

Das mit Selensäure digerirte Quecksilberoxyd hat davon eine bleichere, rothe Farbe erhalten, welche von einer Einmischung des weißen neutralen Salzes herührt. Wird diese Masse erhitzt, so reducirt sich zuerst das Oxyd und giebt Sauerstoffgas, wornach das Quecksilber das Oxydsalz zu Oxydulsalz zersetzt; letz-

teres schmilzt und destillirt nachher in Tropfen, welche im Gestehen gelb werden.

27) Selen-saures Silberoxyd.

Salpetersäure-silberoxyd wird von Selen-säure niedergeschlagen; der Niederschlag ist ein weißes Pulver. Es löst sich zu geringer Quantität in siedend-heißem Wasser auf; Von kochender Salpetersäure wird es vollends aufgelöst, aber es wird wieder ausgefällt, wenn man kaltes Wasser zusetzt. Wird eine Auflösung des selen-sauren Silberoxyds in siedend-heißer Salpetersäure mit kochendem Wasser vermischt, und läßt man die Auflösung nachher zum langsamen Kaltwerden stehen; so scheidet das Salz in feinen Nadeln ab. Es wird nicht vom Tageslicht geschwärzt, schmilzt beinahe bei derselben Temperatur als Horn-silber, und giebt nach dem Abkühlen eine undurchsichtige, weiße, spröde, im Bruch krystallinische Masse. Im strengen Feuer wird Sauerstoffgas entwickelt, Selen-säure verfliegt und das Salz wird mit einem Häutchen von Silber überzogen.

2,637 Grammen selen-saures Silberoxyd, (welches vor dem Versuche erhitzt, aber nicht geschmolzen war), gaben nach der Auflösung des Salzes in Salpetersäure 2,255 Grammen salz-saures Silberoxyd. 100 Th. Selen-säure waren also mit 205,75 Th. Silberoxyd vereinigt gewesen, deren Sauerstoff 14,2 oder mit wenig Abweichung dem vorhergefundenen gleich ist.

10) Hydroselen-salze.

Der Selenwasserstoff theilt die Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs und des Tellurwasserstoffs, das

Lackmuspapier zu röthen, und kann wie jener als eine Säure mit den Salzbasen, welche sich weniger leicht reduciren lassen, vereinigt werden. Diese Verbindungen haben Geruch und Geschmack mit der Schwefel-leber gemein; man kann sie also durch diese Kennzeichen nicht von Schwefelwasserstoffsalzen unterscheiden. Sie haben gemeinlich eine rothe Farbe, wenig sie den Tellurwasserstoffsalzen ähnlich; aber die Farbe der letzteren ist schöner, nicht mehr ins Blaue oder ins Purpur, während die Farbe der Selenwasserstoffsalze ins Gelbe oder Bierrothe spielt. Sie machen Flecken auf der Haut, welche nach ungleicher Intensität eine schwarze, braune oder gelbe Farbe haben, die nicht abgewaschen werden kann.

Ob die Farben der Selenwasserstoffsalze eben so wesentlich angehören, wie sie den Tellurwasserstoffsalzen zukommen; oder ob sie, so wie bei den gefärbten Schwefelwasserstoffsalzen, von mit dem Salze vereinigtem Selenium herrühren, kann ich nicht entscheiden. Ich habe Selenium mit überschüssigem Kalkum zusammengeschmolzen. Die Verbindung geschah mit Explosion, wodurch ein großer Theil der Masse verloren ging; aber das Rückständige löste sich mit rother Farbe auf, indem es Wasserstoffgas entband. Es sieht also aus, als wären wenigstens die Salze mit alkalischer Base durch Selenium gefärbt.

Dagegen fand ich, daß, wenn Selenwasserstoffgas zur völligen Sättigung durch Kalkwasser geleitet werde, sich die Flüssigkeit zuerst trübe, und ein feinstrothes Pulver absetze; darnach wurde sie klar, farblos und erhielt sich so, der großen Quantität Selenwasserstoffgas ungeachtet, welche davon eingeogen wurde. Das erste Trüben zeigte sehr deutlich

von einer Zerlegung des Selenwasserstoffes durch die im Wasser enthaltene atmosphärische Luft her. Die klare, farblose, vollkommen mit Gas gesättigte Flüssigkeit wurde in der nehmlichen Flasche, worin sie hergesetzt war, gelassen; ich glaubte diese luftdicht geschlossen zu haben; die Flüssigkeit fing aber nach ein paar Tagen an, von oben roth zu werden, ohne daß sie sich trübte, und dieses nahm zu, bis daß sie durch und durch ganz dunkelroth wurde. Darnach fing ein graubraunes Häutchen an, sich auf der Oberfläche zu bilden und dieses vermehrte sich, bis daß nach Verlauf von drei Wochen, alles Selenium aus der Flüssigkeit, in der Form von Selenkalk, niedergeschlagen war, wovon ein Theil, so wie ich es von der Selenkalkerde angeführt habe, auf der inwendigen Seite des Glases in kleinen Krytallen ansetzte. Die Erklärung hiervon ist die, daß Selenwasserstoffkalk in reinem Zustande farblos ist, aber wenn er von der Luft getroffen wird, bildet sich eine Portion Selenkalk, welcher in Verbindung mit Selenwasserstoffkalk in der Form eines gefärbten auflöslichen Doppelsalzes (Hydro-selenure selenié in der französischen Nomenclatur) sich in der Auflösung erhält, bis daß endlich alles sich in Selenkalk verwandelt, und sich niederschlägt. Da die rückständige Flüssigkeit zugleich freie Kalkerde aufgelöst enthält, so zeigt dieses an, daß der Selenwasserstoff eine größere Quantität Base, als Selenium allein, neutralisirt.

Die beste Art Selenwasserstoffsalz zu erhalten, ist Seleneisen in Salzsäure aufzulösen, und in einem kleinen Woulfischen Apparate das Gas in einer Auflösung der damit zu sättigenden Base zu leiten. Das Gas wird vollends aufgenommen, und man leidet hier-

behalten, wobei Verlust von uneingesogenem Gas, als wenn man auf gleiche Art Schwefelwasserstoffgas bereitet. Im nächsten Augenblicke wird ein weißer Niederschlag von Selenwasserstoffsäure von der Luft zersetzt, und Selenium wird ausföhllich, welche eine alkalische Base haben, und vorzüglich aus ihrem Selenwasserstoffammoniak rein niedergeschlagen. Es setzt sich meistens auf die Oberfläche der Flüssigkeit in der Form einer weißer obern Seite glatten, hellgrauen, metallischen Masse ab, welche auf der gegen die Flüssigkeit gewandten Seite dunkelgrau und krystallinisch ist. Geschieht das Zersetzen langsam in einem schmalen und hohen Gefäß, so vegetirt ein Theil des Seleniums in grauen Dendriten auf der dem Tageslichte zugewandten Seite.

Ich habe wegen der Gefahr, mit Selenwasserstoff zu arbeiten, von dem Selenwasserstoffsäure nur Selenwasserstoffammoniak in trockener Form zu erhalten versucht, obgleich seine Zubereitung nicht wohl gelang! Ich leitete Selenwasserstoffgas in eine halb mit Ammoniakgas gefüllte gläserne Glocke über Quecksilber ein. Als die Gase sich trafen, so verdichteten sie sich in der Form eines weißen Rauchs, welcher sich bald auf das Glas legte, und eine Bläse, die nicht im geringsten krystallinische Masse bildete. Ob diese Farbe von atmosphärischer Luft, welche mit dem Ammoniakgas hätte vermischt seyn können, herührt, kann ich nicht entscheiden. Wasser löste das Salz mit dunkelrother Farbe auf.

Sowohl Baryt als Kalk, Strontian und Talkerde geben mit Selenwasserstoff unlösliche Verbindungen. Talkerdehydrat wird sehr leicht aufgelöst.

wenn man es mit Wasser, worin Selenwasserstoffgas geleitet wird, vermischt. Selenwasserstoffammoniak schlägt die Salze der übrigen Erdarten mit fleischrother Farbe und das der Thonerde mit dunkelrother Farbe nieder. Da die Flüssigkeit keine Spar von Selenwasserstoff enthält, so ist man veranlaßt, diese Niederschläge als Selenwasserstoffsalze anzusehen. Alle Metallsalze werden vom Selenwasserstoffalkali niedergeschlagen. Die Niederschläge aus den Salzen des Zinkoxyds, des Manganoxyduls, des Ceroxyduls und vielleicht des Manganoxyds sind Selenwasserstoffsalze, welche aber bald in der Luft zersetzt und in Selenmetalloxyde verwandelt werden, wobei ihre im Anfang bleichere Farbe dunkelroth wird. Die Oxyde der übrigen Metalle werden zerlegt, und Selenmetalle werden gebildet, deren Farbe schwarz oder dunkelbraun ist. Sie nehmen nach dem Trocknen unter dem Feilerstahl Metallglanz an.

Man erlaube mir endlich über die Nomenclatur dieser Salze eine Erinnerung zu machen. Man hat in der französischen und englischen Nomenclatur Schwefelwasserstoffsalze, Hydrosulphate und Schwefelwasserstoff, *Acide hydrosulphurique* zu nennen angefangen, um dasselbe Verhältniß, welches man rücksichtlich der Natur der Salzsäure zwischen der Salzsäure und der oxydirten Salzsäure (*Acide hydrochlorique* und *Acide chlorique*) zu finden geglaubt hat, dadurch anzuzeigen. Ohne auf diese Hypothese Rücksicht zu nehmen, glaube ich, daß der neue Name für Schwefelwasserstoff und dessen Salze nicht dem Geiste der Nomenclatur gemäß ist; weil, wenn der Wasserstoff von *Acide hydrosulphurique* weggenommen wird, nicht *Acide sulphurique*, sondern Schwefel übrig bleibt;

und wenn er von einem Hydrosulphate weggenommen wird, so bleibt nicht ein Sulphate, sondern ein Sulphure zurück. Ich glaube also, daß der alte Name Hydrosulphure richtiger und besser die Natur des Stoffes ausdrückt, welcher bezeichnet wird, und daß der alte Name ohne befriedigende Ursache verändert wurde. Aus diesem Grunde habe ich in dieser Abhandlung die Namen Hydroseleniate nicht gebraucht, und die Namen Schwefelwasserstoffsalze und Tellurwasserstoffsalze beibehalten. Man kann einwenden, daß diese Stoffe in mehreren Fällen wirklich die Eigenschaft von Säuren haben. — Ich gestehe das zu; — aber welche Verwirrung in der Nomenclatur würde nicht entstehen, wenn wir allen Körpern, welche in gewissen Verbindungen den electronegativen Bestandtheil ausmachen können, den Namen von Säure geben wollten? —

21) Einige allgemeine Bemerkungen in Hinsicht der Eigenschaften des Seleniums.

Das Daseyn eines Körpers, welcher so auf der Gränze zwischen den metallischen und nicht metallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während er gewisse von den Eigenschaften besitzt, welche man als den Metallen hauptsächlich zugehörend betrachtet, z. B. den Glanz, vermisst man andere eben so wesentliche, z. B. diejenige, die Electricität und den Wärmestoff zu leiten, und in der That, nachdem in den chemischen Eigenschaften keine bestimmten Gränzen zwischen diesen beiden Classen von Körpern zu finden waren, war es auch wohl zu erwarten, daß keine solche

in ihren äusseren Charakteren zu finden seyn würden. Wir haben gesehen, daß Selenium von allen Körpern dem Schwefel am meisten ähnlich ist und dann zunächst dem Tellurium ähnelt: es liegt also in Hinsicht seiner Eigenschaften gerade zwischen beiden.

Es sind nun diese Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher von diesen Classen der Körper Selenium gerechnet werden muß, ob es unter den Metallen, oder nebst Schwefel und Phosphor in die Classe brennbarer einfacher Körper, für welche ich den Namen Metalloide vorgeschlagen habe, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig seyn, wohin es gestellt wird, seitdem die Gränze nicht mehr schärf ist, und Selenium hat so viel von den Eigenschaften beider, daß es mit gleichem Rechte zu einer und zur andern dieser Classen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man ehemals als die Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das eigenthümliche Gewicht. Von diesen hat die letztere aufgehört, ein anzeichnendes Merkzeichen zu seyn, nachdem wir Metalle haben, welche auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich sollte glauben, daß, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu rechnen. Da das Selenium diese Eigenschaft im ausgezeichneten Grade hat, und auf jeden Fall zu einer dieser Classen gebracht werden muß, so glaube ich, daß es vorzugsweise unter die electronegativen Metalle (d. i. die, welche Säuren bilden) aufgenommen werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zum Arsenik macht und wo es also die Reihe anfängt.

Man hat in späteren Zeiten die Classe der ein-

fachen brennbaren Körper mit drei Körpern vermehrt, von welchen zwei mit gleichem, wenn nicht mit größerem Rechte als Oxyde angesehen werden können, und der dritte bisher blos in der Hypothese sein Daseyn hat. Ich meine Chlorin, Jodin und Fluorin, und man hat sich auf ihre Analogie sowohl mit dem Schwefel als mit dem Phosphor wechselseitig bezogen. Es ist einleuchtend, daß, je nachdem mehrere mit diesen gleichartige Körper entdeckt und mit ihnen verglichen werden, die angeführte Analogie an Wahrscheinlichkeit entweder gewinnen oder verlieren muß. Wir wollen deswegen eine Vergleichung anstellen.

1. Schwefel und Selenium auf der einen Seite verbinden sich mit den Metallen, und diese Verbindungen, welche größtentheils noch verschiedene äußere Charaktere der Metalle behalten, haben ebenfalls die Verbrennlichkeit der Radicale. Schwefel- oder Selen-Kalium und Natrium werden im Wasser aufgelöst, welches dabei zersetzt wird, und es bilden sich Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoffsalze. Chlorin und Jodin auf der anderen Seite werden ebenfalls mit den Metallen vereinigt, aber die Verbindungen haben alle die Charaktere, welche wir den wasserfreien Salzen beimessen, z. B. wasserfreien schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren Salzen. Die Radicale, wenigstens die brennbarsten, haben ihre ganze Verbrennlichkeit verloren; Chlorkalium, Jodkalium und Natrium zersetzen das Wasser nicht, und bringen weder Hydrochlorate noch Hydroiodate hervor; aber Chlorkupfer, Chlorzinn, Chlorgold und der größte Theil der Verbindungen von Chlorin oder Jodin mit Metallen, welche weder für sich, noch in Verbindung mit Säuren oder mit Schwefel das Wasser zu zersetzen

vermögen, bringen Hydrochlorate und Hydroiodate hervor, wenn sie mit Wasser übergossen werden.

Die Analogie von Selenium und Schwefel mit Chlorine und Jodine ist also gar nicht zu bemerken, wenn sie nicht darin besteht, daß diese Körper von ganz entgegengesetzten Eigenschaften sind.

Schwefel, Selenium und Tellurium verbinden sich mit Wasserstoff und bilden eigene gasförmige, in ihren Verwandtschaften sehr schwache Säuren. Man hatte zuvor schon lange gefunden, daß ungeachtet der Verschiedenheit sowohl in chemischen Eigenschaften, als in äußeren Charakteren zwischen Schwefel und Tellurium, ihre Verbindungen mit Wasserstoff doch eine bis zum Erstaunen gleichen Geruch, Geschmack und übrige Eigenschaften hatten. Wir finden jetzt einen dritten Körper, der mit Wasserstoff eine gleiche Verbindung giebt, welche ganz denselben Geruch, Geschmack und übrigen Eigenschaften hat. Diese Säuren geben mit den Oxyden der Radicale, welche eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Wasserstoff haben, eigene Salze, welche den Geschmack der Säure behalten, und diese neutralisiren die Alkalien in keiner solchen Proportion, daß ihre Reaction auf Gewächsfarben davon aufhört. Diese Säuren werden aber im Gegentheil von anderen Salzbasen zerstört, und geben Verbindungen von den wiederhergestellten Radicalen der Säure und der Base. Diese Umstände veranlassen zu der Schlußfolge, daß das Hepatische, weit entfernt ein eigener Charakter der Schwefelverbindungen zu seyn, ein allgemeiner Charakter bei diesen Arten von Säuren und ihren Verbindungen mit den Alkalien, ist, und daß das Hepatische im Geschmack eine eben so wesentliche und auszeichnende

Eigenschaft bei den *Wasserstoffsäuren* (wenn ich mich dieses Wortes bedienen darf) und ihren Salzen mit *alkalischer Base* ist, als das Saure im Geschmack für die *Sauerstoffsäuren* und das Salzige für ihre Salze mit *alkalischer Base*. Ich sehe es also kraft dessen als *wahrscheinlich* an, daß ein jedes Salz mit *alkalischer Base*, welches nicht den charakteristischen hepatischen Geschmack hat, keine *Wasserstoffsäure* enthält, und daß ein jedes von diesen, welches einen salzigen Geschmack hat, eine der *sauren Sauerstoffsäuren* enthält. Wir finden gleichfalls eine *allgemeine Analogie* zwischen dem Geschmack und dem Geruch bei der *Classe* von Säuren, welche wir *unvollkommene Säuren* nennen (z. B. die *schwefelige*, die *phosphorige Säure*), welche, eben so wie die *Wasserstoffsäuren*, ihren Salzen etwas vom eigenen charakteristischen Geschmack der *unvollkommenen Säuren* geben, und ich glaube, daß die Erfahrung hinlänglich gezeigt hat, daß *gemeinschaftliche Eigenschaften* einer jeden Art gleichartigen Verbindungen angehören, aus welchen sonach die *Verbindungsart* im gewissen Grad erkannt werden kann.

Aber wir wollen unsere *Vergleichung* wieder aufnehmen. *Chlorin* und *Jodin* verbinden sich auch mit *Wasserstoff*. Aber diese *Verbindungen* machen *starke, scharfe, durchaus saure Säuren* aus. Diese Säuren haben die *besondere Eigenschaft*, daß ihr *Wasserstoff* *Kali* und *Natron* *reducirt*, und daß man z. B. *Chlorkalium* und *Chlornatrium* erhält, welche eben so wie die *Verbindungen* der *Sauerstoffsäuren* mit *Kali* und *Natron*, einen *reinen Salzgeschmack* haben; aber dagegen *reducirt* er nicht z. B. *Kupferoxyd* oder *Wismuthoxyd*, mit welchem sich die *Chlorin - Wasserstoffsäure* un-

zerlegt verbindet; daraus sieht man wieder, daß es in diesem Fall keine Analogie zwischen diesen Körpern mit dem Schwefel und dem Selenium giebt. Ich habe diese Vergleichung hier angeführt, weil sie einen Zusatz zu den Umständen ausmacht, welche uns früher oder später über die wahre Natur der Salzsäure, der Jodinsäure und der Flußspathsäure aufklären werden.

Selenium und Schwefel werden mit Sauerstoff zu eigenen Säuren verbunden, aber im oxydirten Zustande hört ihre Gleichheit gänzlich auf. Die Schwefelsäure, die zu der größeren Classe von Säuren, welche 3 Antheile Sauerstoff enthalten, gehört, hat andere Verhältnisse, als die Selensäure, welche ihrerseits, ohne die Charaktere der unvollkommenen Säuren zu haben, nur 2 Antheile Sauerstoff enthält, und kraft dessen eine größere Gleichartigkeit mit Kohlensäure und Boraxsäure hat, obgleich sie bedeutend stärker als diese ist. So wie diese Säuren, bildet sie keine völlig neutralen Salze, sondern in denjenigen, worin sie zweimal den Sauerstoff der Base enthält, reagirt das Alkali, und in denen, worin sie doppelt so viel enthält, reagirt die Säure. Dieses ist gerade der Fall bei den Verbindungen der Boraxsäure und in gewissem Grade bei denen der Kohlensäure. Aber dieser Gleichartigkeit der Säuren ungeachtet, hat doch Selenium keine Gleichartigkeit mit Kohlenstoff und Boron, obgleich sich Boron dadurch dem Selenium nähert, daß er mit den Alkalien verbunden werden kann; diese Verbindungen sind jedoch noch nicht richtig studirt worden. Ich habe Boronwasserstoff erwähnt gefunden; aber ich weiß nicht, daß seine Existenz aufser allem Zweifel gesetzt worden ist. Aus der Ver-

bindung zwischen Boron und Alkali sollte man erwarten; daß, falls jene Verbindung existirt, sie eine Säure seyn werde. Daß übrigens der Kohlenwasserstoff keine Säure und nicht hepatisch ist, solches ist allgemein bekannt.

Mit Arsenik und Phosphor hat Selenium, seinen chemischen Charakteren nach, keine Gleichartigkeit. Selenium folgt im oxydirten Zustande der allgemeinen Regel für die Verbindungen oxydirter Körper, von welcher jene auf eine so merkwürdige Weise abweichen. Obgleich ihre Verbindungen mit Wasserstoff einige der Eigenschaften wasserstoffhaltiger Gase besitzen, sind sie doch nicht hepatisch und keine Säuren, und man kann sagen: daß der Arsenik sich zum Phosphor wie Selenium zum Schwefel verhält, ohne daß übrigens irgend eine besondere Analogie zwischen diesen Paaren von Körpern existirt.

12. Untersuchung über das Vorkommen des Seleniums im Mineralreiche.

Durch den Herrn Assessor *Gahn* erhielt ich während der jetzt beschriebenen Versuche, eine Quantität von dem Schwefelkies, welcher zur Bereitung des Schwefels zu *Fahlun* angewandt wird. Er war theils ziemlich rein, theils mit Blende, Bleiglanz, Chlorit und anderen fremden Theilen vermischt. Weder vor dem Löthrohre, noch durch Rösten im offenen Feuer, konnte Rettiggeruch davon verspürt werden. Aber wenn ich 10 Grammen davon im Königswasser auflöste, die Auflösung sodann mit Schwefelwasserstoffgas niederschlug und den Niederschlag durch Wiederauflösung im Königswasser, durch Sättigung der sauren

Flüssigkeit mit Kali und durch Destillation mit Salmiak zerlegte, so erhielt ich deutliche Spuren von Selenium, obgleich sie so geringe waren, daß sie nicht gewogen werden konnten.

Aus dem grünen unreinen Schwefel erhielt ich durch gleiche Behandlung ungefähr $\frac{15}{10000}$ vom Ge-

wichte des Schwefels an Selenium. So wenig dieses auch ist, würde es jährlich doch einen bedeutenden Vorrath von Selenium in der Bleikammer zu Gripsholm geben, wenn dieser Schwefel zur Bereitung der Schwefelsäure angewandt würde; aber dieser unreine Schwefel hält so viel Arsenik, daß man Ursache hat, eine schädliche Wirkung davon auf die Schwefelsäure zu befürchten. Aus dem gereinigten Schwefel im Gegentheil habe ich nur Spuren erhalten, welche jedoch hinreichend waren, das Selenium deutlich zu erkennen. Es ist noch nicht untersucht, ob nicht aus der Masse, welche nach dem Abdestilliren des gelben Schwefels zurückbleibt, Selenium mit etwas größerem Vortheil ausgezogen werden kann, weil das meiste davon gewiß in der Retorte liegen bleibt *).

Die Versuche mit dem Schwefelkies scheinen zu erkennen zu geben, daß das Selenium in unendlich geringer Quantität darin verbreitet liegt, daß es aber doch immer da ist. Dagegen würde man auch aus dem Rettiggeruche, welcher sich bei den Rösthaufen dann und wann zu erkennen geben soll, schließen

*) Diese Versuche sind vom Herrn Verfasser nachher angestellt worden; die in der Retorte rückständige Masse schien aber gar kein Selenium zu enthalten,

Anm. d. Uebers.

können, daß ein selenhaltiges Mineral hier und da in besondern Quantitäten vorkommt, und es wird wohl früher oder später glücken, dieses zu erkennen und zu sammeln.

Vor einigen Jahren hatte der Herr Assessor *Gahn* mir ein kleines Stück eines Fossils zur Untersuchung mitgetheilt, welches ein Freund ihm unter dem Namen eines schwedischen Tellurerzes geschickt hatte. Bei der Untersuchung davon konnte ich kein Tellur darin finden, obgleich der Herr Assessor *Gahn* mich auf den starken Rettiggeruch, welcher vor dem Löthrohre davon verbreitet wurde, aufmerksam machte. Die Quantität davon war jedoch zu gering, als daß die Ursache des Geruchs dabei hätte näher untersucht werden können. Ich war dann glücklich genug von derselben Person, welche dem Herrn Assessor *Gahn* dieses Fossil gegeben hatte, eine hinreichende Menge davon für die Analyse zu erhalten *). Es fand sich nun bei der Untersuchung, daß dieses Fossil wirklich ein bedeutendes Quantum Selenium enthielt.

So weit ich aus den kleineren Stücken, welche ich erhielt, habe beurtheilen können, hat dieses Fossil folgende äußere Charaktere.

Die Farbe des Fossils ist bleigrau; es hat Metallglanz, ist feinkörnig, der Bruch beinahe krystallinisch; übrigens konnten keine Zeichen von Krystallisation entdeckt werden. Es wird vom Messer geritzt

*) Es thut mir leid, daß es mir nicht erlaubt ist, den Geber zu nennen und meine Dankbarkeit für diese Freigebigkeit öffentlich auszudrücken.

und wird dadurch silberglänzend, nimmt vom Hammer Eindrücke an, schmilzt leicht vor dem Löthrohre unter Ausstossung eines starken Geruchs von Selenium, und hinterlässt ein bleigraues Korn, aus welchem der riechende Stoff nicht völlig her auszutreiben. Wird dieses Korn mit Borax geschmolzen, so färbt es sich wie Kupfer, und ein graues sprödes Metallkorn bleibt zurück, welches Selen Silber ist. Eine Auflösung dieses Fossils in kochender Salpetersäure schlägt ein weisses Pulver nieder, wenn sie mit kaltem Wasser vermischt wird. Der Niederschlag ist selensaures Silberoxyd und dieses sowohl, als der Geruch, haben die Veranlassung gegeben, dieses Fossil als Tellurerz anzusehen.

Das Fossil ist mit Kalkspath und schwarzen Theilen vermengt, welche letztere unter dem Messer hier und da Metallglanz annehmen, vor dem Löthrohre schwer schmelzen, nach Selenium riechen, mit der Farbe des Kupfers in Borax und Phosphorsalz aufgelöst werden und dabei kein Korn von Selen Silber geben. Sie scheinen viel Selenkupfer zu enthalten.

Zur Analyse wurden solche kleine Stücke auserlesen, welche im Voraus so genau wie möglich von der schwarzen Materie abgeschieden waren, und die Masse wurde in kochender Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung wurde mit kochendem Wasser verdünnt und geseiht, wobei das Durchgehende von einer siedendheissen Kochsalz-Auflösung aufgenommen wurde. 100 Th. aufgelöstes Fossil gaben 50,7 Th. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, welche 38,39 Proc. metallischen Silbers entsprechen. Auf dem Filtrum blieben Kieselerde und Steinpulver, welche dem Fossil mechanisch beigemengt gewesen waren. Nach der Glühung wogen sie 4 Proc.

Die vom salzsauren Silberoxyd abgeseihete Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen und geseiht. Der Niederschlag wurde im Königswasser aufgelöst, wobei gegen das Ende der Operation so viel Salzsäure zugesetzt wurde, daß während fortwährender Digestion alle Salpetersäure zerstört werden sollte. Die saure Flüssigkeit wurde nachher mit Wasser verdünnt und mit schwefeligsauram Ammoniak versetzt; das Gemische wurde nach 12 Stunden undurchsichtig und zinnobetroth, wernach es zum Kochen erhitzt wurde. Es kochte in zwei Stunden, während welcher Zeit man schwefeligsauram Ammoniak dann und wann zusetzte. Dabei wurde Selenium in Pulverform mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Es wurde auf ein gewogenes Filtrum genommen, und nach Auswaschung und Erhitzung bis halb zum Schmelzen auf dem Filter, wog es 26 Proc.

Die mit schwefeliger Säure niedergeschlagene saure Flüssigkeit, durch Kochen von unvollkommener Säure befreit, ward im Kochen mit basischem kohlen-sauren Kali gefällt, wobei kohlen-saures Kupferoxyd erhalten wurde, welches gegährt 27 Th. Kupferoxyd, 21,55 Proc. Kupfer entsprechend, gab. Die alkalische Flüssigkeit zog etwas ins Grüne; mit Salzsäure gesättigt und mit eingelegetem blanken Eisen digerirt, wurden daraus 1,5 Proc. Kupfer gefällt, welche mit den übrigen 23,05 Proc. atz machen.

Die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Flüssigkeit wurde mit kaustischem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wog 1,8 Proc. und es fand sich, daß dieser ein Gemisch von Eisenoxyd mit sehr wenig Thonerde war. Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde im Kochen mit basischem kohlen-sauren

Halt gesättigt, und damit bei gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft, und dann im Wasser aufgelöst. Dabei blieb eine weisse Erde übrig, welche nach dem Glühen $\frac{3}{4}$ Proc. wog. Mit Schwefelsäure übergossen, brauste sie etwas auf und gab Gyps. Die abgeschiedene Flüssigkeit, um auf Talkerde geprüft zu werden, abgedampft, gelatinirte, gab aber keine deutliche Zeichen von Bittersalz. Ich untersuchte sie nicht näher, weil es deutlich war, daß die Bestandtheile dieser Erdarten der Constitution des Fossils fremd waren.

Das Fossil hatte also gegeben :

Silber	38,93
Kupfer	23,05
Selenium	26,00
Erdartige fremde Stoffe	8,90
	<hr/>
	96,88

Aber diese 38,93 Th. Silber nehmen 2,86 Th. Sauerstoff auf, 23,05 Th. Kupfer nehmen im Oxydal 2,92 Th. Sauerstoff und 26 Th. Selenium 2,95 Th. Sauerstoff auf. Man sieht daraus, daß das Kupfer eben so viel Sauerstoff, als das Silber, und das Selenium doppelt so viel als beide aufnimmt; denn es wird wohl nicht bezweifelt werden können, daß der größte Verlust hauptsächlich dem Selenium gehören muß, welches sich, auf welche Art es auch seyn mag, schwerlich vollends ausfallen läßt; die Zusammensetzung dieses Fossils kann also mit der Formel $2 \text{ Cu Se} + \text{Ag Se}$ ausgedrückt werden. Ich muß hierbei von der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung mit dem Fossil, welches von *Hausmann* und *Schroemer* *) neulich un-

*) *Gilbert's Annalen der Physik*, 1826, St. 19, S. 111 folg.

vor dem Namen *Silberkupferglanz* beschrieben worden ist, und dessen Zusammensetzung mit $2 \text{ Cu S} + \text{Ag S}^2$ angedrückt wird, erianest. Diese beiden erhalten also im chemischen System ihren Platz neben einander. Da dieses Fossil einen Namen braucht, und solcher nicht ohne Weitläufigkeit von den Bestandtheilen hergeleitet werden kann, werde ich es Eukairit (vom *Euxais*, opportuna, welches gerade zur rechter Zeit kommt) nennen, um damit in Erinnerung zu bringen, daß dieses Fossil gerade in dem Zeitpunkte, da es für die Geschichte des Seleniums am meisten interessirte, entdeckt wurde.

Ich konnte anfangs keine Nachricht von dem Fundorte dieses Fossils erhalten, als ich aber dem Herrn *Hisinger* die erhaltenen Resultate mittheilte, erkannte dieser, um die schwedische Mineralgeschichte so hoch verdiente Naturforscher sogleich, daß es von einer nunmehr ödeliegenden Kupfergrube bei Skrickerum im Kirchspiel Tryserum und der Provinz Småland herstamme, und lange als eine Art von Wisnuth war angesehen gewesen. Ich suchte dann in der Mineralsammlung des königl. Berg-Collegiums die von dieser Grube eingesandten Stoffen auf, und fand unter diesen ein sehr gutes Exemplar von Eukairit. Er sitzt in einer dichten schwarzen oder dunkelgrünen Talkart oder Serpentin, welcher zunächst dem Eukairit mit Selenkupfer durchdrungen ist, und nur eine Spur von Silber hält. Er ist in seiner inwendigen Masse hie und da mit derselben dunklen Talkart und mit Kalkspath vermischet, von welchen beiden ich ihn, bei den zur vorerwähnten Analyse angewandten Stücken, mit der möglichsten Sorgfalt zu befreien suchte. In der Nachbarschaft des Eukairits hält der Talk

Die and'rd so viel Kupfer; daß dieser, wenn er mit dem Messer geschabt wird, Metallglanz giebt; über's weiterer Entfernung giebt er einen grünen Staub und Pulver; obgleich er vor dem Löthrohr nach Selenium riecht, Sidasture nicht darau's nichts, weder vom Selenium, noch vom Kupfer aus; zum Beweise, daß die Metalle nicht oxydirt sind. Sie zerlegt jedoch den dunkeln Stein. Königswasser löst Selenkupfer darau's mit ziemlicher Leichtigkeit auf; Salpetersäure thut dieses ebenfalls. Skrickerums Kupfergrube führte theils strahllichtes; theils regenbogenfarbiges Kupfererz, Kalkspath, dunkelgrauen Serpentin; hellgrünen Serpentin, beinahe Mierschaum ähnlich, und Anthracit, welcher vom Kalkspath in dünnen Schichten, von der Dicke 1/8 bis 1/16 einer Linie getheilt war.

Bei der Aufmerksamkeit, welche jetzt auf Fossilien von Skrickerum geweckt wurde, untersuchte ein jeder, was in seiner Sammlung von dieser Stelle vorrätig seyn konnte. Herr *Sinodinstierna* fand dahn ein schwarzes Fossil im Kalkspath, welches er ebenfalls die Güte hatte, mir zur Untersuchung mitzutheilen. Es bildete beim ersten Anblick lange, breite, schwarze Blätter, aber als ich es näher untersuchte, fand es sich, daß ein dunkles Fossil in die Spalten des Kalkspaths eingedrungen war, und wenn der Stein darnach gespaltet wurde, fand ich darin einen dünnen Anlag eines silberglänzenden metallischen Fossils, welches unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase silberweiß war, und eine verworrene Vegetation bildete, obgleich ährigens ohne andere Zeichen von Krystallisation. Diese Vegetation war auf beiden Seiten der Spalten in die Masse des Kalks zur Tiefe von 1/8 einer Linie eingedrungen, und bildete auf diese Weise

das schwarze Fossil. Unter dem Vergrößerungsglase sah man sehr deutlich, wie es sich im Kalk dendritisch verbreitete, obgleich alles dem bloßen Aug als zusammengemischt schien.

Ich löste den Kalkspath in Salzsäure auf und erhielt das Fossil unauflöst. Es löste sich ohne Rückstand unter Entwicklung von Stickgas in Salpetersäure auf. Die Auflösung war blau, trübte sich sehr schwach durch Salzsäure, und gar nicht von salpetersäurem Baryt oder von Schwefelsäure. Haustisches Ammoniak, überschüssig zugesetzt, behielt alles aufgelöst. Mit kohlensaurem Alkali wurde kohlensaures Kupferoxyd niedergeschlagen, und ich erhielt aus der rückständigen Flüssigkeit, auf vorher angeführte Weise, Selenium. Das in den Kalkspath eingegossene Fossil war also nicht Eukairit, sondern Selenkupfer. Ich vermuthete aber, daß das metallisch angeflogene Eukairit seyn könnte, machte daher eine hinreichende Portion davon los, und löste sie in Salpetersäure auf; aber auch diese gab nur unbedeutende Spuren von Silber.

Es ist bemerkenswerth, daß bloß Selenkupfer, sowohl in den Serpentin als in Kalkspath hineinfiltrirt, vorkommt, woraus zu folgen scheint, daß es mehr als der Eukairit flüchtig war, als die Massen ihre gegenwärtige Gestalt annahmen.

Das Selenkupfer hat eine hellere Farbe als der Eukairit und sieht beinah wie angeflogenes, gediegenes Silber aus. Es ist sehr weich, so daß, wenn man es vom Kalkspath losszumachen versucht, es sich platt machen läßt und poliren, wobei die polirte Fläche eine etwas ins Zinnweiße fallende Farbe erhält. So-

ger der damit durchdrungene Hallspath nimmt bei dem Feilen oder Schaben metallische Politur an.

Wir haben also schon zwei Fossilien, welche Selenium enthalten, und welche in dem chemischen System der Familie des Kupfers gehören; nämlich Selenkupfer (Cu Se), welchem ich einen andern Namen zu geben als unnöthig ansehe, und den Eufasirit $\text{Ag Se}^2 + 2 \text{Cu Se}$.

Ueber einige

Woulf'schen Apparate
angebrachte

Verbesserungen,

vom
Ritter Marsiglio Landriani,

Prof. Meinecke.

Um den Woulf'schen Apparat sicher und bequem zu machen, mußte man daran denken, die Luthung zu vermeiden. Die Engländer nehmen daher so starke Glasröhren, daß man sie durch Einreibung luftdicht in dem Halse der Flaschen befestigen kann. Aber abgerechnet die Schwierigkeit, Röhren und Gefäße zu finden, welche vollkommen genau in einander passen, so läuft man auch Gefahr, sie zu zerbrechen bei dem Ausinandernehmen der Geräthschaft. Dies ist nicht

*) Aus Landriani's nachgelassenen Schriften in Brugnaldi's

unvermeidlich, wenn man während der Operationen Gefäße wechseln muß.

Durch eine lange Erfahrung bekannt mit den Schwierigkeiten genauer pneumatisch-chemischer Arbeiten, glaube ich den Chemikern willkommen zu seyn, wenn ich ihnen einen ^{neuen} Apparat mittheile, welcher ohne Lutirung und Einreibung vollkommen dicht und dabei leichter zu behandeln ist, als die bisherigen. Er ist einfach, für große und kleine Mengen gleich dienlich eingerichtet, und erlaubt ein leichtes Wechseln der Gefäße während des Gebrauchs. Taf. Fig. 1 zeigt ihn abgebildet.

AA ist ein fester Tisch, worin sich drei Oeffnungen von 4 bis 5 Zoll Quadrat befinden. In jede dieser Oeffnungen ist eine gleich große Platte von Porcellan- oder Biskuitmasse Fig. 2. fest eingekittet. Jede Platte hat drei Löcher von 4 Linien Durchmesser, welche etwa $\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt sind und durch ihre Lage zu einander ein gleichseitiges Dreieck darstellen. Die untere Fläche der Biskuitplatten ist vollkommen eben und geglättet, was durch Schmelzen mittelst einer Platte von Gußeisen, leicht bewerkstelliget wird. Sie sind in den Oeffnungen des Tisches in der Richtung eingekittet, daß die Löcher, welche die Grundlinie des Triangels bilden, in einer geraden Linie liegen.

In diesen Löchern der Platten B C D sind durch Kitt (aus Halk und Eiweiß) die Communicationsröhren S T W Y befestigt, wie die Abbildung zeigt.

Die Schenkel H der Röhren, welche auf den Boden der Flaschen herabreichen sollen, können beliebig verlängert werden durch eine weitere Röhre O, die sich über die Schenkel schieben läßt. Wenn man

oder mit kleinen Gefäßen für kleine Mengen Arbeit, und
 aus dem letzten Sollenkel Rückstand; wenn man
 aber mit großen Gefäßen versetzen will, so verbin-
 gert man den Sollenkel B. durch den erwähnten Metall-
 stoff O, damit die entwickelte bläsische Flüssigkeit
 bis auf den Boden der Gefäße herabsteigt. Um die
 Absorption der Flüssigkeiten noch mehr zu befördern,
 befestigt ich außerdem an dem untern Ende jedes
 Vorstoßes eine kurze Röhre Z. Diese Röhre ist aus Porcellan,
 welche mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist,
 wodurch das Gas oder die Dämpfe genöthigt werden,
 sich in viele kleine Bläschen zu zertheilen und dem
 absorbirenden Mittel eine größere Oberfläche darzu-
 bieten.

1. Das dritte Loch der Platte, welches die Spitze
 der Triangel bildet, ist dazu bestimmt, die Saug-
 leitungs-Röhre PP. aufzunehmen.

Alle diese Röhren bleiben bei allem Wechsel der
 Gefäße unbeweglich in dem Tische befestigt. Um die
 gegen Wankbarkeit völlig zu sichern, habe ich jede
 Porcellanplatte mit einer starken Lage geschmolzenen
 Mastix überzogen.

Die Platten MM, NN, deren ich mich bediene,
 sind Fig. 3. abgebildet. Ich habe sie von verschiede-
 nen Größen, alle aber haben eine Oeffnung von etwa
 3 Zoll Durchmesser und einen flachen eben geschlif-
 fenen Rand, den man mit etwas Fette bestrichen an die
 ebenfalls eben geschliffenen Porcellanplatten genau an-
 legt, wie die Glocke an die Tafel der Luftpumpe.

Bei der Luftpumpe ist zwar das Gewicht der At-
 mosphäre, das die Glocke fest angedrückt hält; bei
 meinem Apparate drückt eine Schraube, welche ein

484 Landriani über den Woulf's Apparat

Lehrer's Handbuch nicht, von dem Kopf des Gefäßes die
amdiem Porcellanplatte an, welche mit einem kleinen
Schraubenschlüssel eine gewisse Länge an demselben sowohl
kleinere als große Gefäßausströcker bilden. Sie ge-
dienten zum Zweck, die Platte, wenn man abnehmen kann
wenn man bei dem Einsetzen großer Gefäße auf den
übrigen Theil, wenigen Gehirnsarten, zu stellen, so
zobn, Auf dem Röhren so befestigt, man die Retorte, die
welche er enthält, wird durch die weisse Gabel in
vorausgedrückt. Hier ist die Wollwolle, die Leinwand, die
gelegt ist. Das Ende der Glasröhre geht unter
eine Glasplatte, welche mit Wasser oder Quecksilber ge-
speert ist, und die es erzeugt, und die es erzeugt.

Vermittelt dieser Vorrichtung, deren Ausführung
nicht ist, kann man, abstrahirend, von der Woulf-
schen Apparat, die Mittel, die man hat, ist nicht
anders als ein solcher Apparat, welcher von dem Kopf
hervorgeht, und die es erzeugt, und die es erzeugt,
einen Gebrauch, der es erzeugt, und die es erzeugt,
einer Wollwolle, die Röhre, welche es erzeugt, man
denklos, die es erzeugt, die es erzeugt, die es erzeugt,
welches mit nasser Baumwolle umwickelt ist. Oder
man beschreibe die Röhre, und gießt Wasser in die
Röhre, so wie sie ist, und die es erzeugt, und die es erzeugt,
wie leicht ist es, während eines Experiments die
Röhre zu wechseln. Man schraubt diese das Wasser
ab, und die es erzeugt, die es erzeugt, die es erzeugt,
besucht wird, nimmt die Flasche, die es erzeugt, die es erzeugt,
weder an, oder stellt, welche man wieder angeordnet
ben wird. Bei dem Woulf'schen Apparat ist diese mit
Wollwolle, die es erzeugt, die es erzeugt, die es erzeugt,

Übersicht
 meteorologisches Phänomen,
 hinsichtlich der Richtung,
 in welcher sich zuweilen die Orkane fortplätzen.

(Aus den Annales de Chimie et de Physique Tom. IX. Sept. 1815, S. 66 übers. von J. A. Wagner, Mitgliede der physikal. Gesellschaft von Studierenden in Erlangen *)

Man findet in dem ersten Bande der Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Neu-York eine umständliche Beschreibung von dem schrecklichen

...

*) Durchgesehen vom Herausgeber. Schon seit einem Jahre versammelte der Herausgeber d. J. einige Studierende auf der Universität Erlangen an sich, welche wöchentlich in einem bestimmten Tage zusammenkamen, namentlich auch mit der neuesten chemischen und physikalischen Literatur bekannt zu werden. Einige von ihnen fanden Vergnügen interessante ausländische Abhandlungen zu übersetzen, und der Editor erhielt schon in dem vorhergehenden Heft dieses Journals mehrere auf diese Art entstandene, gut gefasste Uebersetzungen, die von einem demselben übertricketen Platze, Herrn Raab, herühren, welcher sich gegenwärtig in Regensburg befindet.

Der Zweck dieser kleinen physikalischen Gesellschaft

Sturme, der im December 1811 die vereinigten Staaten von Nordamerika traf. Der Verfasser dieser Schrift, Herr *Mitchill*, liefert hier im Einzelnen die ihm durch Kapitäne von mehreren Schiffen, die an verschiedenen Punkten auf der Küste zwischen dem Vorgebirg Hatteras und der Bay von Massachusetts geworfen worden waren, und durch mehrere andere Beobachter mitgetheilten Nachrichten. Nach diesen Berichten haben wir die folgende Tabelle verfertigt, in welcher die Stärke, von welcher der Orkan in jeder Stadt zu spüren anfing, mit Hinsicht auf die correspondirende Breite angegeben ist. Man sieht so mit Einem Blick, daß der Sturm am Vorgebirg Hatteras, oder am südlichsten Punkt anfing, und daß er, sich von da fort bewegend, stufenweise weiterrückte von Süd nach Nord, bis nach Boston, wo er nur um acht Stunden später ankam. Wer sollte nun darnach nicht vermuthen, daß der Wind von Süd nach Nord geblasen habe? Allein gerade das Umgekehrte war der Fall.

Ueberall trat der Sturm plötzlich mit fürchterlichen Windstößen von Norden ein, die einige Zeit

aus dem Norden herauf wehten. In der That ist die Richtung des Windes, welcher den Sturm herbeiführte, in der That von Norden her gewesen. In der That ist die Richtung des Windes, welcher den Sturm herbeiführte, in der That von Norden her gewesen. In der That ist die Richtung des Windes, welcher den Sturm herbeiführte, in der That von Norden her gewesen.

Nachrichten über meteorologische Phänomene. 491

Wäcker von einer großen Menge Schnee begleitet waren. Der Wind hatte sich von einem Orte ange-

Man kann in der Tabelle leicht sehen, daß der Orkan von Süd nach Nord mit einer Schnelligkeit von ohngefähr zwanzig Meilen in einer Stunde vorrückte. Zu Norfolk fiel das Thermometer fast um 12° der stöhnlichen Scale in der einzigen Nacht vom 23. auf den 24. December. Heerden und mehrere Menschen, die in freien Feld in der Nähe von Boston überrascht wurden, erfroren durch diese heftige und plötzliche Kälte. Niemals vielleicht zählte man so viele Schiffbrüche an der Küste der vereinigten Staaten, besonders an der von Long Island gegenüber von New-York.

Namen der Orte, Breite, Zeit des Phänomens

Namen der Orte	Breite	Zeit des Phänomens
Washington	38° 55' N.	Am 23. Dec. um 10 Uhr Abends.
New-York	40° 40' N.	Am 23. Dec. um Mitternacht.
Lyme	42° 22' N.	Am 24. Dec. um 2 Uhr Morgens.
Boston	42° 22' N.	Am 24. Dec. um 4 Uhr Morgens.

Hier die Stunden, in welchen der Schnee zu fallen anfing:

Zu Plandome	41° -	Am 24. Dec. um 10 Uhr Morgens.
Zu New-London	41° -	Am 24. Dec. um 2 Uhr Morgens.
Zu Boston	42° 22' N.	Am 24. Dec. um 4 Uhr Morgens.

Schon im Februar hat derselbe H. Mitchell Beobachtungen über einen Orkan von Nordost ge-

1492 UEBER ein meteorologisches Phänomen.

sammelt, der sich wie der vorhergehende nach Nord bewegte. Man spürte ihn zu

Charlestown, Breite $34^{\circ} \frac{3}{4}$ N. am 21. Februar um 1 Uhr Nachmittags.

Washington, Breite $38^{\circ} 55'$ N. um 5 Uhr.

New-York, Breite $40^{\circ} 40'$ N. um 10 Uhr.

Albany, Breite 44° N. Bei Tagesanbruch.

Eine Beobachtung derselben Art, auch auf der

Küste der vereinigten Staaten angestellt, ist aufgezeichnet in Franklin's Werk, betitelt: „Letters and Papers

on Philosophical subjects“, 36. Brief. Franklin erzählt,

dass er eine Mondfinsternis zu Philadelphia habe beobachten wollen, dass aber durch einen Sturm

von Nordost verändert worden sey, der sich um 7

Uhr Abends zeigte und wie gewöhnlich dicke Wolken,

welche den ganzen Himmel bedeckten, mit sich führ-

te. Er war erstaunt, einige Tage nachher zu verneh-

men, dass zu Boston, das ungefähr 400 engl. Meilen

nordöstlich von Philadelphia liegt, der Sturm erst um

et- Uhr Abends, lange Zeit nach der Beobachtung der

ersten Phasen der Verhinderung, angefangen hatte.

Indem Franklin die gesammelten Berichte von mehre-

ren Colonien verglich, fand er beständig, dass dieser

Sturm von Nordosten um so viel später bemerkt wür-

de, je nördlicher der Standpunkt war. „Dem gemäß“,

fügt er bei, „bildete ich mir über die Ursache der

„Stürme eine Idee, welche ich durch ein oder zwei

„bekannte Beispiele erläutern will: -

Man denke sich einen langen mit Wasser ange-

„gefüllten Kanal, an seinem Ende mit einem Bret-

„verschlossen. Das Wasser wird hier in Ruhe seyn,

„so lang als die Röhre geschlossen ist; es wird sich

„aber bewegen, sobald man das Brett herauszieht.

„Das Wasser zunächst dem Brett wird zuerst vor-
 rücken, das angrenzende Wasser herzu und so fort
 schichtenweise bis zum andern Ende der Röhre, wo
 gleich, die Bewegung am spätesten zeigen wird. In
 diesem Falle fließt das Wasser wirklich gegen die
 Öffnung, welche das Brett verschloß; aber die Er-
 schütterungen, welche mit der anfänglichen Vor-
 rückung des Fluidums in den verschiedenen Theilen
 des Kanals correspondiren, pflanzen sich in entge-
 gegengesetzter Richtung fort, d. h. sie steigen vom
 Brett gegen die Entzündung hinauf.“

„Oder man nehme an, die Luft sey in einem
 Zimmer in Ruhe; es wird keine Strömung entstehen,
 wenn kein Feuer im Kamin ist; aber sobald die
 durch das Feuer verdünnte Luft des Kamins sich er-
 heben wird, tritt die angrenzende Luft an ihre Stelle
 und bewegt sich gegen das Kamin. Diese Bewegung
 wird sich hierauf weiter fortpflanzen und zwar in
 der der Strömung entgegengesetzten Richtung, bis
 zu den an die Thüre stossenden Schichten. — Da-
 mit sich also in Amerika ein Sturm von Nordost bilde,
 darf nur in dem Meerbusen von Mexiko, oder nahe
 daran eine starke Luftverdünnung stattfinden. Die
 Luft, welche sich emporhob, wird durch die an-
 grenzende nördlichere, kältere und dichtere ersetzt;
 dieser folgt eine neue noch nördlichere Luftschicht,
 woraus eine Strömung entsteht, welcher die Gebirge
 im Innern der vereinigten Staaten eine nordöstliche
 Richtung geben werden.“

Es wäre zu untersuchen, ob die Beispiele, die
 wir angeführt haben, Ausnahmen von der Art und
 Weise sind, wie sich der Wind gewöhnlich fortpflanzt,
 oder ob, wie einige glauben, diese Beispiele vielmehr

Datum	Wetter	Temperatur	Windrichtung	Windstärke	Bemerkungen
1. 10. 09
2. 10. 09
3. 10. 09
4. 10. 09
5. 10. 09
6. 10. 09
7. 10. 09
8. 10. 09
9. 10. 09
10. 10. 09
11. 10. 09
12. 10. 09
13. 10. 09
14. 10. 09
15. 10. 09
16. 10. 09
17. 10. 09
18. 10. 09
19. 10. 09
20. 10. 09
21. 10. 09
22. 10. 09
23. 10. 09
24. 10. 09
25. 10. 09
26. 10. 09
27. 10. 09
28. 10. 09
29. 10. 09
30. 10. 09
31. 10. 09

A u s z u g

des

meteorologischen Tagebuches

vom

Professor Heinrich

Regensburg

August 1898

Barometer.

Mo- nats- Tag.	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medi-
1.	8 F.	27 ¹¹ 0 ¹¹ , 81	6 A.	26 ¹¹ 11 ¹¹ , 63	27 ¹¹ 0 ¹¹
2.	10 A.	27 0, 93	4 F.	26 11, 87	27 0,
3.	10 A.	27 1, 83	4 F.	27 1, 03	27 1,
4.	10 A.	27 2, 77	4 F.	27 1, 94	27 2,
5.	8 F.	27 2, 91	8 A.	27 1, 90	27 2,
6.	8 F.	27 2, 11	8. 10. A.	27 0, 93	27 1,
7.	8 F.	27 0, 72	6 A.	26 11, 45	27 0,
8.	10 A.	27 0, 63	4 F.	26 11, 54	27 0,
9.	8 F.	27 0, 68	6 A.	26 11, 48	27 0,
10.	8 F.	26 11, 55	6 A.	26 9, 47	26 11,
11.	8 A.	27 1, 45	5 F.	27 0, 21	27 1,
12.	6 F.	27 0, 87	4 A.	26 11, 81	27 0,
13.	5. 8. F.	26 11, 70	2. 10. A.	26 11, 31	26 11,
14.	5 F.	26 10, 65	6 A.	26 10, 06	26 10,
15.	4. 6. A.	26 11, 35	6 F.	26 10, 16	26 10,
16.	10 A.	27 0, 22	5 F.	26 11, 07	26 11,
17.	8 A.	27 0, 57	6 F. A.	27 10, 15	27 0,
18.	6. 8 F.	27 0, 37	10 A.	26 11, 24	26 11,
19.	2 F.	26 11, 07	10 A.	26 10, 03	26 10,
20.	10 A.	26 10, 89	2 1/2 F.	26 9, 69	26 10,
21.	10 F.	26 11, 72	2 F.	26 11, 10	26 11,
22.	10 A.	26 11, 54	4 A.	26 10, 72	26 11,
23.	10 A.	27 10, 91	3. 5. F.	26 11, 57	27 0,
24.	10 A.	27 2, 77	5 F.	27 1, 18	27 2,
25.	4 F.	27 2, 32	8. 10. A.	27 1, 20	27 1,
26.	4 F.	27 1, 02	4 A.	26 11, 77	27 0,
27.	10 A.	26 11, 90	4. 6. A.	26 11, 48	26 11,
28.	4 F.	26 11, 50	4 A.	26 10, 42	26 10,
29.	9 1/4 A.	27 1, 48	5 F.	26 11, 26	27 0,
30.	3 F.	27 1, 52	4 A.	26 11, 74	27 0,
31.	10 A.	27 0, 86	3 F.	26 11, 92	27 0,
Im ganz, Mon.	den 5ten F.	27 2, 91	den 10ten A.	26 9, 47	27 0,

Thermometer.

Hygrometer.

W i n d e.

	<i>Thermometer.</i>		<i>Hygrometer.</i>			<i>W i n d e.</i>	
	<i>Minim.</i>	<i>Medium.</i>	<i>Maxim.</i>	<i>Minim.</i>	<i>Medium.</i>	<i>Tag.</i>	<i>Nacht.</i>
0	13, 3	15, 47	777	654	709, 6	W. SO. 1	W. SW. 1
7	10, 5	13, 47	822	656	761, 8	NW. 1. 2	W. 1
3	9, 5	13, 42	835	709	777, 9	NNW. 1	NNW. 1
3	8, 9	13, 45	863	707	802, 4	ONO. 1	NW. 1
5	7, 5	14, 96	856	707	809, 2	OSO. 1	NW. 1
0	8, 0	14, 94	851	719	806, 1	OSO. 2	SO. W. 1
7	8, 2	16, 10	880	692	807, 0	OSO. 1. 2	WNW. 1
5	11, 8	15, 19	822	756	795, 7	NW. NO. 2. 3	NNW. 1
5	9, 5	16, 17	867	760	826, 0	SO. 1	SSO. 1
4	13, 0	16, 96	812	658	753, 2	SO. SW. 1. 2	SW. N. 1
2	8, 8	12, 56	849	698	794, 5	N. 2	N. 1
6	7, 0	11, 77	862	752	822, 1	NO. 2	NO. 1. 2
6	7, 0	10, 56	807	739	769, 2	ONO. 3. 4	ONO. 2
6	10, 0	12, 07	769	736	752, 5	NO. 2. 3	N. SW. 1
0	11, 0	12, 80	731	590	667, 6	W. 1	WNW. 1
6	10, 8	12, 09	662	622	643, 7	WNW. 1	W. 1
3	10, 4	12, 77	771	585	686, 1	WNW. 1	WNW. 1
6	8, 2	13, 53	818	593	722, 3	O. 1	OSO. 1
3	10, 3	12, 55	737	590	674, 2	SO. SW. 1	SW. NW. 1
2	9, 7	11, 77	761	631	690, 1	SW. NW. 1	WNW. 1. 2
2	8, 3	10, 35	749	647	704, 4	WNW. 2	NW. SW. 2
7	7, 9	9, 58	800	650	732, 4	WNW. 2	W. 1
4	6, 3	9, 57	793	642	727, 8	NW. 1. 2	NW. 1
5	6, 8	8, 94	779	655	721, 4	NW. 2	NW. 1
2	4, 3	10, 39	808	583	726, 9	SW. NW. 1	W. 1
4, 3	7, 0	11, 28	806	650	723, 6	SW. 2	WSW. 1
3, 3	8, 8	10, 90	705	604	661, 2	SW. 1	O. SW. 1
4, 9	9, 6	12, 17	770	640	702, 8	SW. 1	W. 2
4, 6	11, 5	12, 96	769	627	716, 7	WNW. 2	W. 1
8, 5	9, 0	13, 85	817	616	734, 8	SO. SW. 1	NW. SW. 1
6, 8	10, 3	14, 03	833	658	765, 3	NW 2	NNW. 1
1, 7	4, 3	12, 80	880	583	741, 5	—	—

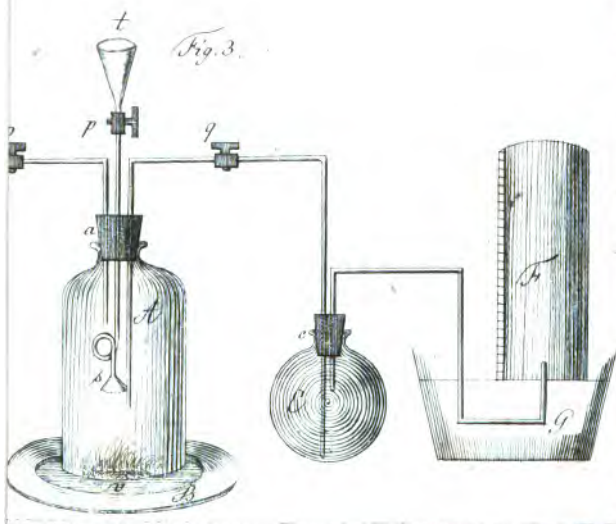
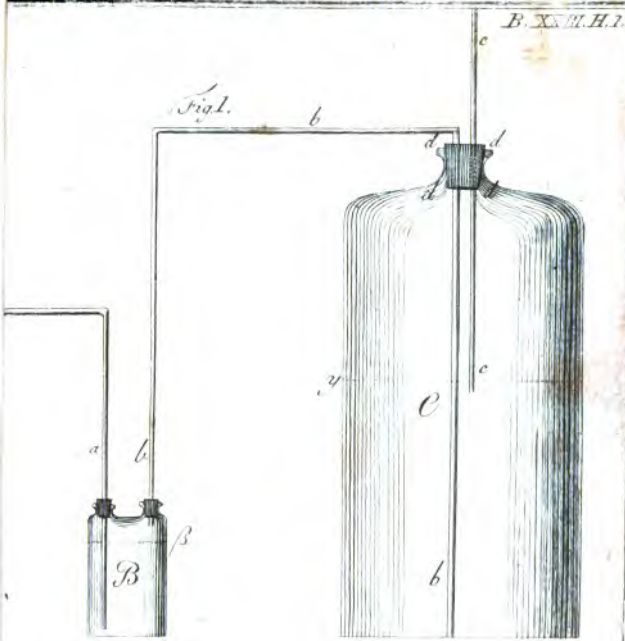
Montag.

Witterung

Allgemein
Uebersicht
der
Witterung

	Vermittags.	Nachmittags.	Nachts.	Heitere Tage Schöne Tage Vermischte Tage Trübe Tage Tage mit Wind Tage mit Sturm Tage mit Regen Tage mit Gewitter Tage mit Nebel
1.	Trüb. Regen.	Vermischt.	Beif. G. wittern. Reg. Verm.	Heitere Nächte Schöne Nächte Verm. Nächte Trübe Nächte
2.	Vermischt.	Verm. Wind.	Heiter. Trüb.	Nächte mit Wind
3.	Trüb.	Vermischt	Schön.	Nächte mit Sturm
4.	Schön.	Schön.	Heiter.	Nächte mit Regen
5.	Heiter.	Schön.	Heiter.	Nächte mit Gewitter
6.	Heiter. Wind.	Heiter.	Heiter.	Nächte mit Nebel
7.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	
8.	Trüb. Sturm. Regen.	Vermischt.	Heiter.	
9.	Heiter.	Heiter.	Schön. Trüb. Regen.	Heitere Nächte
10.	Gewitt. Regen. Wind.	Entf. Gewitt. Trüb.	Vermischt.	Schöne Nächte
11.	Verm. Wind.	Schön.	Heiter.	Verm. Nächte
12.	Heiter. Wind. Reif.	Verm. Wind.	Heiter.	Trübe Nächte
13.	Reif. Wind. Schön.	Trüb. Sturm. Regen.	Trüb. Wind.	Nächte mit Wind
14.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Regen.	Nächte mit Sturm
15.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	Nächte mit Regen
16.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Verm.	Nächte mit Gewitter
17.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb.	
18.	Nebel. Schön.	Vermischt.	Verm. Trüb.	Herrschende Winde W. NW.
19.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb.	Betrag des Regens
20.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb.	26 Linien.
21.	Trüb. Regen.	Sturm. Regen.	Trüb.	Betrag der Ausdehnung 130,5 Linien.
22.	Trüb. Regen.	Verm. Wind.	Schön.	nied.
23.	Verm. Tr. Reg.	Vermischt.	Vermischt.	Zahl der Beobachtungen 323.
24.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	
25.	Reif. Nebel. Vermischt.	Trüb.	Vermischt.	
26.	Schön. Wind.	Trüb. Regen. Wind.	Trüb.	
27.	Trüb.	Regen. Trüb.	Trüb.	
28.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen. Wind.	
29.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Schön.	
30.	Schön.	Schön.	Heiter.	
31.	Vermischt.	Schön. Wind.	Heiter.	

Der Wind wurde 326mal bemerkt; hieraus ergaben sich 38 Ost, 13 Südost, 10 Süd, 38 Südost, 82 West, 71 Nordwest, 39 N. 15 Nordost.



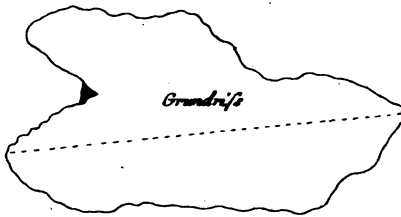
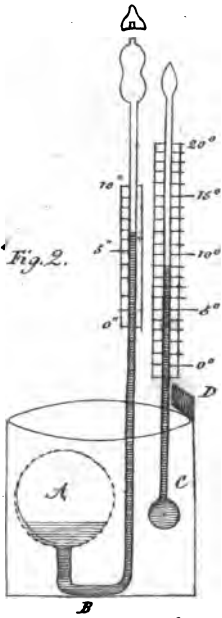
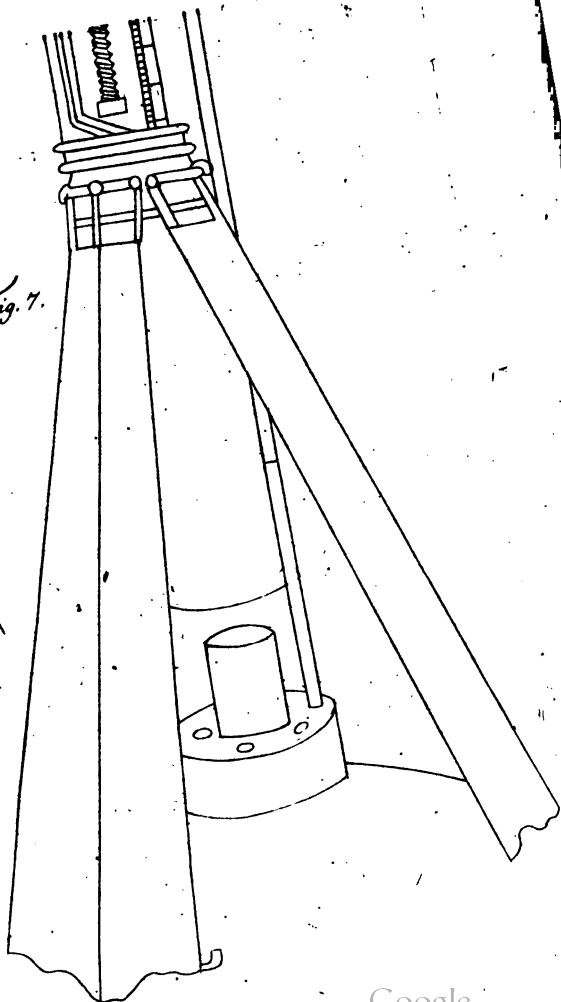


Fig. 7.



Veränderung im Gehalte.

