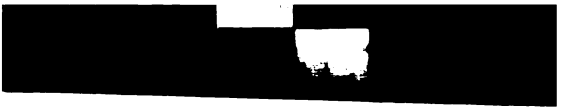


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

No.

PKA

Andreas Sigismund Marggraf
geb. 1709. gest. 1782.

Neues allgemeines Journal der Chemie.

Von

Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter,
A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff.

Herausgegeben
von

Adolph Ferdinand Gehlen.

Zweyter Band.

Mit dem Bildnisse Marggraf's
und
zwey Kupfertafeln.

Berlin 1804.
Bei Heinrich Frölich.

I. Abhandlungen.

I.

Untersuchung über die Art und Weise, wie die natürlichen Körper Farben zeigen; und Versuch einer neuen Theorie jener Erscheinungen. Von S. F. Hermbstädt.

Erster Theil.

(Welcher die Untersuchung enthält: ob das weiße Licht ein einfaches Wesen ist?)

Die Farbe irgend eines Objectes als Phänomen betrachtet, ist das Resultat der Empfindung, welche dem Organ des Gesichts durch den Effect jenes Objectes eingedrückt wird, und nicht weiter erklärbar.

Soll das Resultat jenes Effectes aus physischen Ursachen definirt werden, dann ist es nothwendig, seine productiven Ursachen zu verfolgen, sie, wo möglich, zu enthüllen und eine sinnliche, aber naturgemäße, Vorstellung daraus zu entwickeln.

Gehet man von einem andern Prinzip aus, werden die effectiven Ursachen als Nebendinge dabey betrachtet, dann können als Resultate jener Untersuchung keine andre als solche Hypothesen hervorgehen, welche jeder Modification fähig, und eben aus dem Grunde unzureichend sind.

Jenes waren die Gesichtspunkte, von welchen die ältern Naturphilosophen ausgiengen, wenn sie sich über die Erzeugung der Farben eine sinnliche Vorstellung machen wollten; und so war es natürlich, daß ihre gebildeten Hypothesen jeder Modifikation unterworfen bleiben mußten, und leicht durch andre Hypothesen verdrängt werden konnten.

Selbst Newton, unstreitig der größte unter den Naturphilosophen seines Zeitalters, hat seine Hypothese über das Licht und die Farben, nicht ganz vor jenem Einwand gesichert.

Seine im Jahr 1666 zuerst gemachten Erfahrungen über die Brechbarkeit des Lichtes ließen ihn zwar allerdings die überaus nahe Verbindung desselben mit den Farben der Körper wahrnehmen, und ein System daraus entwickeln, welches als Probe des menschlichen Scharfsinns Bewunderung verdient.

Jenes System von den Farben, das bey der Erklärung der Farbenphänomene noch gegenwärtig zum Grunde gelegt wird, hat selbst die Eulersche Hypothese, zwar wohl in einigen seiner Stützen erschüttern, keinesweges aber zum gänzlichen Umsturz zwingen können.

Newton's Erfahrungen über die Brechbarkeit des Lichtes haben es unstreitig zuverlässig erwiesen, daß das Licht als die erste und einzige Ursache aller Farben be-

trachtet, und bey ihrer Erklärung zum Grunde gelegt werden muß.

Wenn derselbe aber darauf die Hypothese gründet, daß das weiße Licht aus sieben einfachen farbigen Lichtstrahlen gemischt sey, die sich nicht ferner zerlegen lassen; wenn derselbe jene Hypothese zur Basis nimmt, um daraus eine zweyte zu entwickeln, nehmlich wie die natürlichen Körper Farben zeigen, je nachdem sie entweder den einen oder den andern farbigen Lichtstrahl reflectiren, und die übrigen einsaugen: so scheint mir solches bloß eine Hülfsfiction zu seyn, die den Erfolg zwar zum Theil, aber keineswegs erschöpfend zu erklären geschickt ist.

Wäre der berühmte Schöpfer jener Hypothese eben so gut Chemiker gewesen, als er ein großer Geometer und Physiker war; wären in seinem Zeitalter die Aufschlüsse der Chemie schon so weit gediehen gewesen, als solches gegenwärtig der Fall ist; gewiß, der eben so bescheidene als vorurtheilsfreye große Mann würde in der Verfolgung seiner Entdeckungen, bis auf die ersten Ursachen fortgeschritten seyn, und diese Untersuchungen würden einem so philosophischen und genauen Experimentator, als Newton es war, den untersuchten Gegenstand in einem ganz andern Gesichtspunkt dargestellt haben.

Jenes war aber nicht der Fall. Newton und die meisten seiner Nachfolger, welche sich mit der Untersuchung jenes Gegenstandes beschäftigt haben, untersuchten mehr die Reflexibilität, und Refractibilität des Lichtes, als seine innere Natur; und so mußten ihnen nothwendig Phänomene Theils entwischen, Theils verborgen bleiben, die das Licht in jedem Augenblick seiner Action erzeugt, und welche

uns zu ihrer Beantwortung den Weg bahnen. Um eine solche Untersuchung zu veranstalten, wurden folgende Versuche unternommen.

Erster Versuch.

An einem hellen Sommertage, wo der Horizont durch keine Wolke getrübt war, wurde in ein gänzlich verfinstertes Zimmer ein Bündel Lichtstrahlen eingeleitet, und zwar so, daß dasselbe die Kugeln zweyer senkrecht aufgehängten Thermometer einschloß: wovon das eine A in einer Entfernung von 12 Zoll, das zweyte B in einer Entfernung von 24 Zoll von dem Punkte des einströmenden Lichtes an gerechnet, angebracht war.

Bemerkung. Nach einem Zeitraum von 10 Minuten stand das Quecksilber im Thermometer A genau auf 15 Grad Reaumur; im Thermometer B stand es nur 14 Grad. Jenes war also die Temperatur des Lichtes selbst.

Zweyter Versuch.

Ich ließ jene Vorrichtung unverändert, hing aber neben dem Thermometer B ein zweytes C auf, dessen Kugel mit einer Mischung aus weißer Kreide und Gummiwasser weiß angestrichen, und vollkommen ausgetrocknet worden war.

Bemerkung. Nach einem Zeitraum von 10 Minuten war die Temperatur in den Thermometern A und B noch dieselbe; in C stand das Quecksilber aber nur auf 12 Grad.

Dritter Versuch.

Ich ließ abermahls alles unverändert, setzte aber an die Stelle des Thermometers C ein neues D, dessen Kugel mit einer Mischung aus Gummiwasser und Zinnober roth angestrichen und völlig ausgetrocknet war.

Bemerkung. Nach einem Zeitraum von 10 Minuten war der Quecksilberstand in A und B noch ganz der vorige, in dem mit Zinnober gefärbten Thermometer D aber stand das Quecksilber auf 17 Grad.

Vierter Versuch.

Auf gleiche Art wurde nun neben das Thermometer B ein andres E aufgehängt, dessen Kugel mit einer Verbindung von ausgeglühetem Kienruß und Gummiwasser schwarz gefärbt und getrocknet war.

Bemerkung. Auch hierbey war nach einem Zeitraum von 10 Minuten die Temperatur an den Thermometern A und B noch ganz die vorige; wogegen das mit Ruß angestrichene Thermometer E eine Temperatur von 20 Grad Reaum. angab.

Die Resultate jener Versuche sind überaus auffallend, und ich war unschlüssig, welchen zureichenden Grund ich zur Aufklärung derselben anwenden sollte. Zweyerley Erklärungen können hierbey nur möglich seyn: a) entweder jene gebrauchten Farben wirken als verschiedene Leiter für die Wärme; oder b) sie haben ein verschiedenes Vermögen, aus dem Lichte Wärme zu entwickeln. Um jenes zu erforschen, wurde folgender Versuch zur Ausmittelung angestellt.

gen Objecte als solche angesehen werden müssen, welche das Licht einzusaugen, und solches seiner leuchtenden Eigenschaft zu berauben vermögend sind; wogegen weiße oder farbenlose Gegenstände, das darauf wirkende Licht unverändert zurückwerfen und eben aus dem Grunde weiß erscheinen.

Nun entsteht aber die Frage: wenn schwarze Objecte das darauf fallende Licht in seiner leuchtenden Wirkung stören, weiße aber nicht, welches ist der zureichende Grund hiervon? Diese Frage wird nach dem Newtonschen Prinzip leicht dadurch beantwortet, daß die schwarzen Objecte das Licht einsaugen, die weißen aber solches zurückstrahlen.

Jene Erklärung ist aber nichts anders, als eine Hülfsfiction, um etwas dadurch erklären zu wollen, sie erklärt den Erfolg selbst keinesweges. Soll dieser aus zureichenden Gründen erklärt werden, so entsteht eine zweyte und wichtigere Frage, nemlich die: Aus welchen Ursachen wird das Licht von den schwarzen Objecten eingesogen, und von den weißen nicht? ist jener Effekt mit besondern Phänomenen begleitet oder nicht? und wenn jenes der Fall seyn sollte, welches sind die Phänomene, welche uns dabey zu beobachten dargeboten werden?

Legen wir bey der Erklärung dieses Gegenstandes die oben beschriebenen Erfahrungen zum Grunde, so folgt daraus, daß in dem Augenblick, da das Licht durch ein schwarzes Object in seiner leuchtenden Action gestört wird, eine Temperatur-Erhöhung erfolgt.

Temperatur-Erhöhung irgend eines Körpers setzt aber die Existenz einer freyen Wärme voraus. Wenn indessen der dem einwirkenden Lichte ausgesetzte unbewegte Körper

durch keinen zureichenden Grund aus sich selbst Wärme zu entwickeln vermögend seyn kann, dieses aber während seiner Berührung mit dem an sich nicht warmen Lichtstrahl erfolgt, so muß also das Licht als dasjenige Objekt betrachtet werden, welches den zureichenden Grund von der entwickelten Wärme in sich enthält.

Konnte aber jene Wärme des Lichtes nicht eher als solche wirken, bis das Licht mit einem andern Objecte in Berührung trat, so mußte sie in demselben an ein andres Wesen gebunden seyn. Diese Bindung oder Mischung zweyer heterogenen Materien zu einem neuen Producte setzt aber Anziehung beyder zu einander voraus, und dieses beweiset hinreichend, daß das Licht als das Produkt der Mischung aus Wärmestoff und einem andern Wesen, welche beyde durch den Effekt einer anziehenden Kraft mit einander gemischt sind, angesehen werden muß.

Hieraus läßt sich nun einsehen, aus welchem Grunde das Licht, bey seiner Einwirkung auf einige Körper Wärme erzeugen kann, und warum dies bey andern nicht der Fall ist. Soll also irgend ein Object vermögend seyn, in der Berührung mit dem Lichte Wärme zu entwickeln, so muß seine attractive Kraft zu dem productiven Stoffe des Lichts größer seyn, als die attractive Kraft dieses Stoffes zu dem Wärmestoffe war. Hieraus folgt also, daß der productive Stoff des Lichts mit andern Materien mischbar, folglich dem allgemeinen Gesetz der chemischen oder mischenden Anziehung unterworfen ist, und seine Materialität hierdurch außer Zweifel setzt. Hieraus folgt also auch ferner, daß farbenlose Körper aus dem Grunde keine Wärme erregen können, wenn solche mit dem Lichte in Berührung treten,

weil ihre Anziehung zum productiven Stoff des Lichts geringer ist, als jene Anziehung dieses Stoffs zum Wärmestoff war.

Wenn wir jenem gemäß auf eine ganz natürliche Weise gleichsam gezwungen werden, das Licht als ein Product der Mischung, aus einem productiven Stoffe des Lichts und dem Wärmestoff zu betrachten: so wird es auch nothwendig seyn, jenem productiven Stoffe für das Licht in der Nomenclatur der natürlichen Elemente einen eigenen characteristischen Nahmen anzuweisen. Nun ist aber der productive Stoff des Lichts an und für sich nicht leuchtend, sondern derselbe nimmt jene Qualität erst in dem Producte seiner Mischung mit dem Wärmestoff an; und folglich wird derselbe aus mehr als einem Grunde mit dem Nahmen Lichtzeugender Stoff (Photogenium) aus den griechischen Wörtern φως und γινομαι gebildet, genannt werden müssen.

Licht und lichtzeugender Stoff müssen also wie Wirkung und Ursache von einander unterschieden werden. Der lichtzeugende Stoff kann einen Mischungstheil sehr vieler Objecte in der Körperwelt ausmachen, und sich durch eigene Qualitäten derselben erkennen und beurtheilen lassen. Er kann also in einem conkreten Zustande mit anderen Stoffen gemischt existiren, aber rein, ohne Mischung mit einem andern Element, kann derselbe aus dem Grunde niemahls existiren, weil, wie bereits oben bemerkt worden, alle Elemente in der Körperwelt, in einer ununterbrochenen Einwirkung auf einander stehen, und gegen sich eine unendliche productive Kraft ausüben.

Treten also von diesen Elementen der lichtzeugende Stoff und der Wärmestoff mit einander in Mischung, so ist das Resultat dieser Mischung das Licht selbst. Folglich ist der Wärmestoff dasjenige Element, welches den lichtzeugenden Stoff zum beweglichen oder strahlenden Lichte ausdehnt.

(Die Fortsetzung folgt.)

2.

Neue Untersuchung des schörlartigen Berylls von Altenberg, Stangenstein nach Karsten, (Pycnite nach Hauy). Von Christian Friedrich Bucholz zu Erfurt.

Einleitung.

Wem sollte es nicht beym Anblick einer neuen Analyse des schörlartigen Berylls, überflüssig scheinen, sich auf's Neue mit derselben befaßt zu haben, da der für jeden Scheidekünstler unvergeßliche Bergmann, ferner der erste chemische Analytiker der Gegenstände des Mineralreichs, Klaproth, und der in dieser Hinsicht nicht weniger rühmlichst bekannte Vauquelin, schon Analysen desselben lieferten. — Ich selbst hielt Anfangs eine neue Analyse ge-

dachten Fossils für unnöthig; doch die Vergleichung der Angaben der Bestandtheile des schörlartigen Berylls gedachter Scheidekünstler, und gewisse, aus der äußern Form desselben hergenommene, Gründe und Zweifel meines Freundes Häberle an den angegebenen Bestandtheilen, machten mich andern Sinnes; ich beschloß daher eine wiederholte Analyse jenes Fossils, die, wie man sehen wird, sich auch sehr gut belohnte. Ehe ich diese Untersuchung, welche mir viele Mühe machte und manche bemerkenswerthe Erscheinungen zeigte, die in der Folge Aufklärung bey andern Analysen bewirken könnten, hier mittheile, will ich vorher die Resultate der ältern Analysen und die Beschreibung der äußern Kennzeichen jenes Fossils von meinem Freunde Häberle mittheilen.

Darstellung der Resultate schon angestellter Analysen.

Nach Bergmann:	Nach Klaproth [1]):
0,52 Thonerde,	0,50 Thonerde,
0,46 Kieselerde,	0,50 Kieselerde.
0,02 Wasser.	-

Die Resultate der Vauquelinschen Untersuchung weichen merklich von diesen beyden ab, wie man aus Folgendem ersehen wird:

36,8

1) Crell's chemische Annalen 1788 Bd. 1. S. 390. Klaproth hat diese vor 15 Jahren unternommene Analyse nicht in seine „Beyträge" aufgenommen, und dadurch gezeigt, daß jenes flüchtig aufgestellte Resultat auf kein Zutrauen Anspruch machen dürfe. Bey der vor einiger Zeit (Karsten's mineralogische Tabellen, S. 69. (5)) mit einer geringen Menge des Fossils angestellten Arbeit war sein Augenmerk bloß auf die Glycinerde gerichtet, die er nicht darin fand. G.

36,8 Kieselerde,
52,6 Thonerde,
3,3 Kalk,
1,5 Wasser,
5,8 Verlust [2]).

Oryctognostische Beschreibung des Stangensteins von Altenberg im sächsischen Erzgebirge. Nach eigenen Beobachtungen entworfen von Herrn Häberle.

Die Farbe desselben verläuft sich aus dem vollkommen Weißen Theils ins Graulichweiße, Theils durchs Gelblichweiße bis ins Strohgelbe; (dies sind die reinsten und am meisten vorkommenden Abänderungen) Theils durchs Röthlichweiße bis ins Pfirsichblüthrothe und Karmosinrothe (letztere beyde Farben finden sich als ein braunsteinhaltiger Eisenrahm sowohl auf den äußern Flächen der Säule als auch an ihren innern Absonderungsflächen meistens nur oberflächlich ansitzend, seltener geschieht es, daß dieser metallische Stoff dem Fossil gleichförmig beygemischt ist.) —

Gestalt im Großen, der Stangenstein ist stets in eine grobkörnige Gebirgsmasse, die aus Quarz und Glimmer besteht, eingewachsen; und zwar Theils sechsseitig säulenförmig krystallisirt (nur ein Mahl ist mirs gelungen, eine solche Säule fast ganz vom Nebengestein zu befreyen; sie war sechsseitig mit zwey breitern

2) Hauy Traité de mineralogie Tom. III. Pag. 237.

und vier schmälern Seitenflächen ohne alle Zuspitzung und Abstumpfung; ehe ich solche gemessen hatte, zersprang sie durch einen unglücklichen Schlag in Stücke); Theils krystallinisch derb als cylinderförmige Säule, wenn entweder alle Seiten Kanten oder nur die der schmälern Seitenflächen abgerundet sind. Aeußerlich ist der Stangenstein, wo kein Eisenrahm ihm anklebt, gemein glänzend von Glasglanz, besonders bey starkem Lichte.

Zertheilt man nun mit Vorsicht ganze Stangensteinsäulen, besonders solche, die weniger Quersprünge haben; so gelingt es zuweilen, kleine regelmäßige rhomboidalisch prismatische Krystalle zu erhalten, deren Seitenflächen abwechselnd Winkel von 120 und 60 Graden, und deren Endflächen mit den Seitenflächen rechte Winkel bilden, wie ich mit dem Gonyometer gefunden habe.

Diese Krystalle sind die wahren Grundkrystalle des Stangensteins, (nach Haüy: forme primitive.) Wäre es Haüy gelungen, solche zu entdecken, so würde er sich ausgedruckt haben: „Forme primitive: Prisme droit tétraèdre à bases parallélogrammes obliquangles, dont les faces font alternativement des angles de 120 et 60°. —

Da ich nun an diesen kleinern Grundkrystallen keine andere Durchgänge der Blätter als parallel den Seiten- und Endflächen bey aller Aufmerksamkeit habe entdecken können: so führt dies zu den Schluß, daß die Grundkrystalle des Stangensteins nur nach dreyerley Richtung spaltbar sind. Sie bestehen also aus lauter gleichgeformten kleinern Krystallkörperchen, (Haüy's molécules integrantes) die ich Keimkrystalle nennen

will. Die Gestalt der Grund- und Keimkrystalle des Stangensteins ist also eine und dieselbe, und zwar ein rechtwinkliges vierseitiges Prisma, welches ein schiefwinkliges Parallelogramm zur Grundfläche hat, dessen Winkel 120 und 60° betragen.

Aeußerlich sind diese Grundkrystalle gemeinglänzend von Glasglanz (bey schwachem Lichte nur fettigglänzend.)

Der Längenbruch derselben ist Theils uneben und matt, Theils schuppig (unvollkommen blättrig) und schwach schimmernd, Theils kleinmuschlig und dann wenig glänzend.

Der Querbruch derselben ist, wenn er rechtwinklig durchgeht — vollkommen blättrig und stark glänzend von Glasglanz, nach einer schiefwinkligen Richtung aber, (wenn er nicht auf der Ebene der Krystallblättchen bleibt) ist er uneben, matt, von fettigem Ansehen, und nur hier und da etwas schimmernd.

Da nun die Säulen des Stangensteins aus lauter solchen neben und übereinander gefügten Grundkrystallen bestehen, so folgt: 1) daß die sechsseitige Säule nur als sekundäre abgeleitete Krystallgestalt anzusehen ist. 2) daß der Bruch und Bruchglanz der Säulen im Großen sehr abwechselnd ausfallen muß; und zwar der Längenbruch wegen Anhäufung der prismatischen Grundkrystalle gestreift, und da sie meistens ihre äußere ebene und glänzende Seitenflächen zeigen, gemeinglänzend von Fettglanz (bey Sonnen- und Kerzenlicht ist es doch mehr Glasglanz) — mitunter aber auch abwechselnd matt oder wenig glänzend, wenn die Grundkrystalle zum

Theil durchbrochen ihren innern unebenen oder kleinmuschligen Bruch zeigen.

Dagegen erscheint der Querbruch der Säule meistens matt, da er gewöhnlich nach den vorhandenen Querrissen bricht; geht er aber durchs frische Gestein, so wird er Theils vollkommen blättrig und stark glänzend, Theils unterbrochen blättrig (schuppig) und nur wenig glänzend, Theils uneben und matt ausfallen.

Aus dieser Anhäufung der rhomboidalisch-prismatischen Grundkrystalle entsteht nun natürlich auch die stänglich abgesonderte Gestalt der Säule parallel den Seitenflächen. Diese abgesonderten Stücke sind gleichlaufend stänglich, meistens vielseitig und unbestimmt eckig (da die Grundkrystalle mit ihren Seitenkanten nur selten erkennbar deutlich ins Auge fallen.)

Auch parallel den Endflächen der Säule zeigt der Stangenstein übereinandergelagerte schalig abgesonderte Stücke, so daß er oft ganz gegliedert erscheint. Diese Absonderungen haben oft einen pfirsichblüthrothen Eisenrahm zwischen sich (der auch, wiewohl seltener, zwischen den stänglich abgesonderten Stücken sich findet), daher auch solche Absonderungsflächen ohne allen Glanz gefunden werden.

Diese Risse nun, welche die schaligen Querstücke bilden, haben keine bestimmte Richtung; sondern gehen Theils horizontal, Theils schiefwinklig, Theils auf- und abwärts gebogen durch die Säulen des Stangensteins hindurch. Zuweilen in einer Säule beständig rechtwinklig und parallel unter einander, in einer andern beständig parallel schief-

winklig. Da die Säulen in der Gebirgsmasse nach verschiedenen Richtungen oft sehr nahe nebeneinander eingewachsen sind, so fand ich: daß diese Querrisse, die bey einer aufrecht stehenden Säule beständig horizontal hindurch liefen, die daneben befindlichen geneigten Säulen in einer schiefen Richtung durchschnitten; eben so wie ein Lineal, an die Speichen eines Rades gehalten, mit der senkrecht stehenden einen rechten und mit den daneben liegenden geneigten Speichen immer schiefere Winkel bildet. Da nun, wie oben angezeigt worden ist, der wahre Querdurchgang der Blätter, parallel den Endflächen, stets rechtwinklig ist, so ergiebt sich: daß diese oft schiefwinkligen Absonderungen von der Structur des Stangensteins selbst unabhängig sind, und nicht mit ihr verwechselt werden dürfen. Sie sind zum Theil kaum als Schichtungen oder neue Ansätze anzusehen, sondern meistens nur als zufällige Sprünge aus der ungleichen Zusammenziehung der eingewachsenen Stangensteinsäulen und der sie umgebenden ungleichartigen Gebirgsmasse. Bey dieser ungleichen Zusammenziehung rissen die Säulen Theils parallel dem ursprünglichen Querdurchgange, Theils schiefwinklig, und der rothe Eisenrahm ist daher wahrscheinlich erst nachher in diese Risse eingedrungen, und ist als einfiltrirt anzusehen, auch findet er sich nicht zwischen allen Sprüngen ohne Unterschied, sondern nur zwischen den größern offenern.

Auch die weißesten Stücke sind bloß durchscheinend, daher auch die Art der Strahlenbrechung noch unerörtert geblieben ist.

Die specifische Schwere fand ich bey den farbenlosen = 3,503; bey den gelblichweißen Stücken = 3,530.

Bey seiner beträchtlichen Schwere ist der Stangenstein doch nur mäßig hart, denn ob er gleich mit dem Stahle Funken giebt und Glas sehr merklich ritzt, so kann man mit einem harten Messer ihn doch noch pulverig schaben. Er ist außerordentlich leicht zersprengbar. Bloß erhitzt zeigt er keine Electricität, durch vorhergegangenes Erhitzen und nachheriges Reiben, so wie durch bloßes Reiben, zieht er Papierspänchen und Asche an, am stärksten an den Endkanten. Vor dem Löthrohr schmilzt er nicht, pulverisirt bäckt er im Weißglühfeuer sehr fest zusammen. Sein Pulver auf glühendes Eisen gestreut phosphorescirt nicht.

Das geognostisch bestimmbare Zeitalter der Entstehung des Stangensteins fällt in die Epoche der Bildung des neuern Granits, (zwischen Gneuß und Glimmerschiefer) wohin auch Topas, Beryll und Apatit (nicht der erdige) zu gehören scheinen.

Im oryctognostischen System gehört er in die Klasse der erdigen Fossilien als eigene Gattung zum Thongeschlecht, unter eine eigene Abtheilung desselben („mit Säuren verbundene kieselhaltige Thonfossilien") in die Nachbarschaft des Chryoliths.

Ob jene Fossilien von Rozkna in Mähren, und vom Rabenberge bey Zwisel in Bayern, zum Stangenstein gehören, kann ich nicht bestimmen, da ich solche zur Zeit noch nicht untersucht habe; aber nächstens zu prüfen Willens bin.

Versuche die Analyse des schörlartigen Berylls bezweckend

I.

a. 200 Gran von Quarz und Glimmer befreyete, gelbliche, röthliche und perlfarbene Krystallen des schörlartigen Berylls wurden in Ermangelung eines Mörsers von Agat oder Feuerstein in einem Porcellainmörser zu einem sehr feinen Pulver zerrieben, welches ziemlich leicht erfolgte. Das erhaltene feine, weiße, ins Röthliche schielende Pulver hatte dadurch am Gewicht 4 Gran, folglich 0,02 zugenommen. Dieses Pulver wurde einem halbstündigen Rothglühfeuer ausgesetzt. — Nach genauestem Sammeln und Wägen des geglühten Pulvers, fand sich ein Verlust von 10 Gran, oder 0,05. Die geglühete Masse war schneeweiß und etwas zusammengesintert, ließ sich aber ziemlich leicht wieder zerreiben.

b. 95 Gran von diesem geglüheten Pulver, welche 100 Gran ungeglühetem gleich sind, wurden mit einer 400 Gran reines Kali haltenden Aetzlauge, welche vermittelst eines durch Auflösen in Alkohol gereinigten Kali bereitet worden war, und daher weder Thonerde, noch Kalk, noch Eisenoxyd enthielt, im silbernen Tiegel unter mäßigem Sieden zur Trockne gebracht, hierauf eine halbe Stunde in einer starken Rothglühhitze erhalten. Die Masse war erkaltet an den Seiten des Tiegels ultramarinblau, unten aber grau. Sie wurde durch 2 Unzen destillirtes Wasser im Tiegel aufgeweicht, wieder eingedickt und noch eine halbe Stunde stark roth geglühet. Noch heiß war die Masse jetzt hellgrün, erkaltet hingegen am Rande lasurblau

und unten blaulichweiß. — Sie wurde jetzt durch Sieden mit destillirtem Wasser aufgeweicht, und alles sehr genau gesammelt. Zu dem alkalischen Gemenge wurde reine Salzsäure bis zum Ueberschuß hinzugefügt, das Ganze zur Trockne verdunstet und das Auflösliche durch genugsames destillirtes Wasser wieder aufgelöset. Die unaufgelöseten erdigen Theile wurden durch Filtriren und wiederhohltes Aussüßen von der Auflösung befreyet. Sie wogen vom Filtrum genau gesammelt und eine halbe Stunde roth geglüht, 62 Gran. Das wohlgetrocknete Filtrirpapier hatte einen Zuwachs von 3 Gran erhalten. Das geglühte erdige Pulver sah erbsengelb aus. Derjenige Theil, welcher dem Feuer am stärksten ausgesetzt gewesen war, war etwas zusammengebacken. Hieraus und aus dem zu großen Verhältnisse an Kieselerde gegen die übrigen Bestandtheile, vermuthete ich, daß noch Thonerde dabey seyn möchte. Um Theils diese abzusondern, Theils das Eisenoxyd, welches ich als die Ursache des Gefärbtseyns des erdigen Rückstandes ansah, aufzulösen, beschloß ich solchen nochmahls mit Salzsäure zu behandeln. Ich ließ daher diesen erdigen, sehr rein gepülverten Rückstand zwey Mahl, jedes Mahl mit einer Unze Salzsäure von 1,180 Eigenschwere in einem geräumigen Glase eine halbe Stunde sieden. Das unaufgelöst gebliebene Pulver wurde von der sauren Flüssigkeit durchs Filtriren und Aussüßen befreyet und nach dem Trocknen eine halbe Stunde einem scharfen Rothglühfeuer ausgesetzt, worauf es 32½ Gran schwer gefunden wurde. Das wohlausgesüßte und scharf getrocknete Filtrirpapier hatte eine Gewichtszunahme von 2 Gran erhalten. Rechnen wir nun hierzu die Hälfte an Unaufgelöstem des auf

dem ersten Filtrum hängen gebliebenen, welches $1\frac{1}{2}$ Gran beträgt; so ist die ganze Menge des erdigen, im Säuren unauflöslichen Rückstandes gleich 36 Gran. Alle mit diesem Rückstande angestellten Versuche zeigten, daß es Kieselerde sey, welche etwas höchstoxydirtes Eisen innig gebunden zu enthalten schien. Um dieses zu entfernen, rieb ich sie mit zwey Gran Kohlenpulver zu einem sehr feinen Pulver zusammen, und glühete das Gemenge $\frac{1}{4}$ Stunde hellroth. Jetzt wurde sie mit reiner Salzsäure extrahirt, wodurch die Kieselerde völlig entfärbt wurde.

Der Erfolg dieses Verfahrens zeigte, daß meine Vermuthung richtig war. Die Thonerde hatte sich höchst wahrscheinlich durch die zu weit getriebene Verdampfung des in der Flüssigkeit befindlichen salzsauren Thons, durch die daher erfolgende Zerlegung des letztern ausgeschieden, und war folglich bey Behandlung der Salzmasse mit Wasser bey der ausgeschiedenen Kieselerde zurückgeblieben. Die Auflöslichkeit in der Salzsäure bewieß, daß sie nicht als noch mit der Kieselerde verbunden angesehen werden konnte, und daß das Fossil völlig aufgeschlossen war.

c. Sämmtliche Auflösungen, die beym vorigen Verfahren durch Hülfe der Salzsäure erhalten worden waren, wurden jetzt durch in Ueberschuß zugesetztes reines Ammonium zerlegt. Der gehörig ausgesüßte Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt. Noch feucht vermengte ich ihn mit 3 Unzen flüssigem kohlensauren Ammonium, welches ein Drittheil trocknes enthielt, setzte das Gemenge 2 Stunden in Digestion und ließ es hierauf 5 Minuten sieden. Die abfiltrirte ammonialische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt und mit reinem Ammonium übersetzt;

allein weder auf die eine noch auf die andere Art erfolgte die mindeste Trübung. Der Erfolg dieses Verfahrens zeigte deutlich genug, daß in unserm Fossil vermuthete Glycinerde nicht zugegen war.

d. Die mit kohlensaurem Ammonium behandelte Erde hatte völlig ihr gallertartiges durchscheinendes Ansehn verloren; sie nahm jetzt auf demselben Filter nicht den vierten Theil des Raums ein als vorher und sah kreideweiß aus. Sie wurde in einem geräumigen Glase in noch feuchtem Zustande gesammelt und mit sehr wenigem Wasser zum Sieden gebracht, hierauf so lange mit reiner Aetzlauge vermengt, bis sich nichts mehr auflösete. Die Flüssigkeit wurde sodann von dem Unaufgelösten durch ein gewogenes Filtrum geschieden, und das auf dem Filtrum befindliche hinreichend mit destillirtem Wasser ausgesüßt. — Der hierdurch erhaltene Rückstand war schmutzigbraun und wog nach genauester Sammlung und halbstündigem Rothglühen 3 Gran. Das scharf getrocknete Filtrum hatte 1 Gran am Gewicht zugenommen. — Diese erhaltenen 3 Gran wurden mit Salzsäure übergossen, wodurch sich die farbige Substanz unter Entwickelung von oxygenirter Salzsäure auflöste. Die dadurch erhaltene blaßgelbe Auflösung wurde mit 10 Mahl so viel, als die zur Auflösung angewendete Salzsäure betrug, destillirtem Wasser verdünnt und nun durchs Filtriren und Aussüßen die Auflösung von dem Unaufgelösten abgesondert, welches letztere geglüht 1 Gran schwer und als Kieselerde sich verhaltend gefunden wurde. Die filtrirte, die metallischen Stoffe enthaltende, salzsaure Auflösung wurde jetzt bis zur anfangenden Trübung mit einer Auflösung des vollkommen kohlensauren Kali vermischt

und nun eine Viertelstunde im Sieden erhalten. Der hierdurch erhaltene und gesammelte Niederschlag wurde an der Luft blaßbräunlich und betrug nach dem Glühen einen halben Gran. Er war keinesweges reines Eisenoxyd, sondern enthielt noch etwas Braunsteinoxyd, wie solches die bey der Auflösung in Salzsäure sich entwickelnde oxygenirte Salzsäure zeigte. Die Flüssigkeit, woraus das Eisenoxyd erhalten worden war, wurde nun durch kohlensaures Kali völlig zerlegt, wodurch ein sehr weißer Niederschlag erfolgte, welcher durchs Trocknen ein weißes etwas ins Isabellgelbe schielendes Pulver lieferte. Um zu sehen, ob sich wirklich durch das kaum erwähnte Vauquelinsche Verfahren das Eisen völlig vom Braunstein abgesondert habe, so löset ich das eben erwähnte Pulver in reiner Salzsäure auf und vermischte die dadurch entstandene Auflösung nach Sättigung der überschüssigen Salzsäure durch Kali, mit blausaurem Kali. Ein entstehender weißer, ins Bläuliche sich neigender Niederschlag gab zu erkennen, daß gedachter Niederschlag zwar zum größten Theile Braunstein, jedoch nicht völlig vom Eisen frey sey, und daß die Vauquelinsche Methode, das Eisen vom Braunstein zu scheiden, nicht ganz genau sey. — Nach diesen Erfolgen ist wohl anzunehmen, daß das bey der kaum erwähnten Behandlung des thonhaltigen Niederschlags mit Aetzlauge zurückgebliebene und durch fernere Behandlung erhaltene metallische Rückstand, welcher nach Absonderung der ein Gran betragenden Kieselerde noch 3 Gran betrug, aus einem halben Gran Eisenoxyd und zwey und einem halben Gran Braunsteinoxyd bestehe.

c. Die kalische Thonerdenauflösung des vorigen Ab-

schnitts, welche von den metallischen Stoffen war abgeschieden worden, wurde jetzt mit Salzsäure gesättiget und bis zur Wiederauflösung der dadurch abgesonderten Thonerde von derselben hinzugesetzt und nun durch reines Ammonium die Thonerde daraus abgeschieden. Wohlausgesüßt, getrocknet und ½ Stunde roth geglüht wurden 37 Gran Thonerde erhalten. Das scharf getrocknete und vorher wohlausgesüßte Filtrirpapier hatte reichlich 2 Gran am Gewichte zugenommen. Es war also durch das Verfahren 30 Gran geglühte Thonerde erhalten worden.

f. Die salzsaure Flüssigkeit, aus welcher durch das im Abschnitte c. erzählte Verfahren die Thonerde und der metallische Gehalt war abgesondert worden, wurde jetzt nebst den von der Aussüßung des dort angeführten Niederschlags erhaltenen Flüssigkeiten mit kleesaurem Kali vermischt. Es erfolgte nicht der mindeste Niederschlag, ja nicht einmahl eine Trübung; selbst dann nicht, als die Mischung zur Salzhaut abgeraucht worden war; auch durch Zusatz von reinem kohlensauren Kali und langem Sieden bis zur Verjagung des Ammoniums der Flüssigkeit erfolgte nur eine geringe Trübung, welche durch Thonerde, die abgesondert und geglüht 1 Gran betrug, verursacht wurde. — Es zeigte sich also hierdurch, daß selbst nicht eine Spur Kalk einen Bestandtheil von unserm Fossile ausmache. Da nun Vauquelin deren 3,3 Prozent darin will gefunden haben, so steht zu vermuthen, daß solche wohl durch die Aetzlauge — welches sehr leicht geschehen kann — ins Spiel gebracht worden ist, welches bey Anwendung der meinigen auf Anfangs gedachte Art bereiteten nicht geschehen konnte.

Resultate der bisher erzählten Versuche.

Diesen angeführten Versuchen zufolge wäre der schörlartige Beryll aus folgenden Substanzen und in folgendem Verhältniß zusammengesetzt.

Aus	0,37	Kieselerde	(b. und d.)
—	0,40	Thonerde	(e. und f.)
—	0,025	Braunsteinoxyd	(d.)
—	0,005	Eisenoxyd	(d.)
—	0,05	Wasser	(a.)

Die Summe aller erhaltenen Producte dieses Versuchs wäre sonach 85 Gran. Ein Resultat, woraus sich ein Verlust von 15 Procent ergiebt; und wollte man auch 3 Procent als während der Arbeit verloren gegangen ansehen, so ist doch noch immer ein Verlust von 12 Procent, der höchstwahrscheinlich in nicht erdigen und nicht metallischen Theilen zu suchen seyn wird. Nach den oben mitgetheilten Resultaten der Vauquelinschen Analyse dieses Fossils fand solcher zwar nur den geringen Verlust von 5,8 Procent: allein wie leicht ist es nicht möglich, daß durch das mehr oder weniger Aussüßen und Glühen der Niederschläge eine sehr bedeutende Abweichung zwischen den Resultaten zweyer Analysen Statt finden kann. — Es war mir zwar nicht wahrscheinlich, daß der schörlartige Beryll Kali enthalte, indem er nicht vor dem Löthrohr schmilzt: indessen stellte ich folgende Prüfung darauf an.

II.

Prüfung des schörlartigen Berylls auf Kaligehalt.

Hundert Gran des feingeriebenen Fossils wurden mit 400 Gran salpetersauren Baryt sehr innig durchs Reiben

schnitts, welche von den metallischen Stoffen war abgeschieden worden, wurde jetzt mit Salzsäure gesättiget und bis zur Wiederauflösung der dadurch abgesonderten Thonerde von derselben hinzugesetzt und nun durch reines Ammonium die Thonerde daraus abgeschieden. Wohlausgesüßt, getrocknet und ½ Stunde roth geglüht wurden 37 Gran Thonerde erhalten. Das scharf getrocknete und vorher wohlausgesüßte Filtrirpapier hatte reichlich 2 Gran am Gewichte zugenommen. Es war also durch das Verfahren 30 Gran geglühte Thonerde erhalten worden.

f. Die salzsaure Flüssigkeit, aus welcher durch das im Abschnitte c. erzählte Verfahren die Thonerde und der metallische Gehalt war abgesondert worden, wurde jetzt nebst den von der Aussüßung des dort angeführten Niederschlags erhaltenen Flüssigkeiten mit kleesaurem Kali vermischt. Es erfolgte nicht der mindeste Niederschlag, ja nicht einmahl eine Trübung; selbst dann nicht, als die Mischung zur Salzhaut abgeraucht worden war; auch durch Zusatz von reinem kohlensauren Kali und langem Sieden bis zur Verjagung des Ammoniums der Flüssigkeit erfolgte nur eine geringe Trübung, welche durch Thonerde, die abgesondert und geglüht 1 Gran betrug, verursacht wurde. — Es zeigte sich also hierdurch, daß selbst nicht eine Spur Kalk einen Bestandtheil von unserm Fossile ausmache. Da nun Vauquelin deren 3,3 Prozent darin will gefunden haben, so steht zu vermuthen, daß solche wohl durch die Aetzlauge — welches sehr leicht geschehen kann — ins Spiel gebracht worden ist, welches bey Anwendung der meinigen auf Anfangs gedachte Art bereiteten nicht geschehen konnte.

Theilen, die bey der Zerlegung des Fossils und der Glühung der dadurch erhaltenen Bestandtheile entweichen dürften, zu suchen sey, und ob solche bey einer stärkern Erhitzung des Fossils selbst vielleicht ebenfalls entweichen würden und dadurch dargestellt werden könnten. In dieser Absicht setzte ich 100 Gran des gepülverten schörlartigen Berylls einem sehr lebhaften, eine Stunde anhaltenden Hellrothglühfeuer aus. Zu meiner großen Verwunderung wurde nicht nur während dieser Operation das den Tiegel deckende Ziegelstück mit einem weißen Pulver beschlagen; sondern es fand sich auch genau ein Verlust von 20 Gran. Nur zu deutlich zeigte diese Erscheinung, daß das Fehlende in etwas anderm bestehen müsse, als in Kali.

b. Dieselbe Menge des gepülverten schörlartigen Berylls wurde jetzt einem starken Weißglühfeuer vor dem Gebläse ausgesetzt. Der Erfolg war derselbe wie im vorigen Versuche, und als ich während der Arbeit den glühenden Tiegel öffnete, so zeigten sich offenbar stechendsaure Dämpfe. Was war natürlicher, als daß ich solche durch gegenwärtige Flußsäure verursacht glaubte. Der Rückstand im Tiegel war wie im vorigen Versuche fest zusammengesintert und schneeweiß.

c. Um mich von der Wirklichkeit der Gegenwart der Flußsäure bey unserem Fossile zu überzeugen, so wurden 300 Gran gröblich gepülvert, in einer kleinen acht Loth Wasser haltenden Retorte von hessischer Schmelztiegelmasse, an welche eine Glasröhre gekittet war, dem Gebläsefeuer, wobey das Ganze drey Viertelstunden weiß glühete, ausgesetzt. Gleich nach anfangendem Weißglühen giengen weißgraue Dämpfe in die vorgelegte, mit 4 Unzen destil-

lirten Wassers versehene Vorlage über. Auf der Oberfläche des Wassers legte sich eine weiße Rinde an; eben so auch an den nassen Stellen der Vorlage und der Glasröhre. Diese weißen Dämpfe gingen in Begleitung einer sauren tropfbaren Flüssigkeit vom Anfange der Operation bis beynahe zu Ende derselben über. Auch hatte sich etwas salzartiges in der Glasröhre festgesetzt. Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit schmeckte ziemlich stark und rein sauer; völlig so verhielt sich das Wasser, womit ich die Glasröhre ausgespült hatte. — Diese Flüssigkeiten verhielten sich ganz wie Flußsäurehaltige, welche noch etwas Kiesel aufgelöst enthielten: sie bildeten mit Kalkwasser und Barytwasser flußsauren Kalk und Baryt; durch Ammonium ließ sich noch etwas aufgelöste Kieselerde in gallertartiger Gestalt ausscheiden; weder die Auflösung des salzsauren Baryts, noch die des salpetersauren Silbers wurde im mindesten davon getrübt, und siedend verdunstet wurde über die Dämpfe gehaltenes Glas angegriffen; doch wegen der großen Verdünnung der Flußsäure nur schwach.

Diese Erscheinungen werden gewiß jeden Zweifel über die Gegenwart der Flußsäure im Stangenstein heben. Die Wände der irdenen Retorte und ihres Halses waren mit einem dünnen weißen Ueberzuge bedeckt. Das geglühete Fossil hatte einen weit größern Zusammenhang als vorher, war kreideweiß und hatte noch völlig seine Umrisse wie vor dem Glühen. Ein unglücklicher Zufall verhinderte es, den Verlust, welchen es durchs Glühen erlitten hatte, zu bestimmen. Zur Ausmittelung dieses veranstaltete ich gedachten Versuch nochmahls mit derselben Menge von Materialien und unter denselben Umständen, nur daß ich eine

vier-

Viertelstunde länger Weißglühfeuer gab. Der Erfolg war genau wie vorher. Das Fossil hatte 0,20 verloren; hatte übrigens die Beschaffenheit wie im vorigen Versuch.

Das Resultat der bisher mitgetheilten Versuche wäre sonach: **Der schörlartige Beryll ist eine Verbindung der Thönerde und Kieselerde mit Flußsäure.**

IV.

Wiederhohlung der Analyse des schörlartigen Berylls zur Bestimmung des Mengenverhältnisses seiner Bestandtheile.

Um das Mengenverhältniß der Bestandtheile des schörlartigen Berylls zu bestimmen, war es nothwendig, die Analyse desselben zu wiederhohlen:

Hundert Gran der auserlesensten, so wenig wie möglich gefärbten Krystallen wurden mit Behutsamkeit in einem porrellainenen Mörser zu einem sehr zarten Pulver zerrieben, wodurch ein Zuwachs von zwey Procent erfolgte. Nach Zurückwägung dieses Zuwachses übergoß ich das Pulver in einem silbernen Tiegel mit einer 400 Gran Kali haltenden, völlig reinen Aetzlauge, ließ das Gemenge zur Trockne eindicken und eine halbe Stunde mäßig roth glühen. Jetzt weichte ich das Ganze mit destillirtem Wasser auf, sammelte es in einem Porcellaingefäß genau, und versetzte die Flüssigkeit mit reiner Salzsäure, wodurch zuletzt zu meiner Verwunderung eine völlig wasserhelle Auflösung erfolgte. Ich ließ solche wieder zur Trockne verdunsten, um dadurch die Kieselerde in die Enge zu bringen und zum Abscheiden fähiger zu machen. Allein vergebens wendete

ich hier diesen Handgriff an, welcher bey der vorläufigen Untersuchung dieses Fossils (Abschnitt I. b.) ohne alle Schwierigkeit glückte; es lösete sich alles durch eine hinreichende Menge Wasser und durch einige Tropfen zugesetzte Salzsäure wieder auf. Ich beschloß jetzt auf einem andern Wege die Absonderung der Kieselerde zu bewirken, und zerlegte in dieser Absicht die gedachte Auflösung durch reines Aetzkali, und setzte von solchem so viel noch nach der Zerlegung hinzu, bis sich nach anhaltendem Umschütteln nichts mehr wieder aufzulösen schien. Es blieb jetzt ein bedeutend scheinender erdiger Rückstand unaufgelöst. Dieser wurde ausgesüßt, auf einem Filter gesammelt und mit einer Unze mäßig concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde gekocht. Ausgesüßt und eine halbe Stunde scharf geglüht, betrug er 30 Gran und verhielt sich völlig wie Kieselerde. Mir ging durch einen widrigen Zufall etwas von der Auflösung verloren; ich mußte mich daher begnügen, die Kieselerde wieder gefunden zu haben, und die Arbeit noch einmahl vorzunehmen. Da ich mir die sonderbare Anomalie bey der Abscheidung der Kieselerde nach dem gewöhnlichen, mir oben mißlungenen Verfahren aus der zu großen Menge Flußsäure, welche beym Versuch b. der Abtheil. I. durch das längere Glühen konnte verjagt worden seyn, erklärte; indem ich mir vorstellte, solche könnte vielleicht durch die Behandlung mit der Salzsäure aus der Verbindung mit der Thonerde ausgeschieden werden, sich auf die Kieselerde werfen und solche in Wasser auflöslich machen: so beschloß ich bey der vorhabenden neuen Analyse dieses Fossils, meine Sorgfalt auf die bestmöglichste Verjagung der Flußsäure zu richten.

a. Hundert Gran ausgesuchtes, möglichst farbeloses gepülvertes Fossil wurden mit der oben angegebenen Menge reiner Aetzlauge auf angeführte Art behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß ich den Tiegel 3½ Stunde in mäßiger Rothglühhitze hielt und den Inhalt alle halbe Stunde mit einem reinen eisernen Stabe umrührte, bey welcher Behandlung endlich kein Dampfen der Masse mehr bemerkt werden konnte. Jetzt wurde die Masse mit Wasser aufgeweicht und mit Salzsäure übersetzt, wodurch sie sich klar auflösete. Diese Auflösung wurde nun zur Trockne verdunstet und mit Wasser übergossen, wodurch nach dem Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure sich alles vollkommen wieder auflösete. Da ich mich jetzt abermahls getäuscht sahe, die Kieselerde auf dem gewöhnlichen Wege auszuscheiden, ungeachtet des langen Glühens mit dem Aetzkali, so nahm ich mir vor, dazu einen andern Weg einzuschlagen, zuvor aber versuchte ich nochmahls, solches durch Abdunsten der Auflösung zu bewerkstelligen. Schon glaubte ich der Erreichung meines Zweckes nahe zu seyn, als die beynahe völlig verdunstete Flüssigkeit beträchtlich aufschwoll und ein gallertartiges Ansehen annahm: allein beym Uebergießen mit Wasser löste sich zu meiner großen Verwunderung alles wieder auf. — Welcher Ursache war nun die jetzt sich wieder zeigende Anomalie bey der Ausscheidung der Kieselerde auf die gewöhnliche Weise zuzuschreiben? Doch wohl nach diesem weit längern Glühen der Masse als bey der Behandlung (Abth. I. b.) nicht mehr der gegenwärtigen Flußsäure? — Die Ursache gedachter Erscheinung sey nun übrigens welche sie wolle; ich kenne sie nicht und wage es auch nicht, sie zu errathen. Oftmahls zeigt uns

der Zufall weit eher und sicherer etwas Verstecktes, als ein geflissentliches Nachjagen.

b. Die Auflösung des vorigen Versuchs wurde jetzt in der Absicht, die darin befindliche Thonerde in Alaun zu verwandeln und das Ganze krystallisiren zu lassen, mit reiner Schwefelsäure im Ueberschuß vermischt und durchs Verdunsten bis zur Trockne die mit dem Kali und der Thonerde verbundene Salzsäure verjagt. Die hierdurch erhaltene alaunhaltige Masse wurde durch destillirtes Wasser aufgelöst, wodurch ein milchiges Gemenge entstand, welches durch Sieden und Zusatz von reiner Schwefelsäure unverändert blieb. Ich sonderte das die Trübung verursachende feine Pulver von der Alaunauflösung ab, süßte solches aus, ließ es mit zwey Drachmen reiner Schwefelsäure und einer halben Unze Salzsäure sieden, sonderte durch Filtriren und Aussüßen die sauren Flüssigkeiten von dem erdigen Rückstande, glühete solchen und fand ihn 31 Gran schwer, wozu noch 2 Gran, um welche das Filtrum vermehrt war, zu rechnen sind. Die damit vorgenommene Untersuchung zeigte durch alle Proben, daß es Kieselerde war, die demnach 0,33 betrug.

c. Die sauren Flüssigkeiten, womit die Kieselerde des vorigen Versuchs war behandelt worden, wurden jetzt durch reines kohlensaures Ammonium siedend zerlegt, und dadurch 1 Gran geglühete Thonerde erhalten, welche etwas Eisen und Braunstein enthielt.

d. Die saure alaunhaltige, genau gesammelte, von der Kieselerde befreyte Flüssigkeit wurde jetzt zur Abstumpfung der freyen Säure mit reinem kohlensauren Ammonium bis zur anfangenden Trübung vermischt. Als sie

jetzt etwas verdunstet wurde, so erfolgte eine Trübung. Nachdem ich den die Trübung verursachenden Stoff durch ein gewogenes Filtrum abgesondert hatte, so fand ich solchen nach genauestem Aussüßen und halbstündigem Weißglühen, 6 Gran schwer, und als Thonerde, welche eine geringe Spur Eisen- und Braunsteinoxyd enthielt. Die abgegossene alaunhaltige Flüssigkeit wurde jetzt zum langsamen Verdunsten in mäßige Wärme hingestellt. Nach erfolgter Abdunstung bis zur Trockne hatte sich der Alaun nebst schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammonium, ohne durch eine Spur abgesonderten erdigen Stoffs verunreinigt zu seyn, krystallisirt. Das sämmtliche Salz wurde jetzt in destillirtem Wasser wieder aufgelöst, welches vollkommen ohne die mindeste Trübung erfolgte. Zur Absonderung der Thonerde von den metallischen Stoffen wurde jetzt reines Kali im Ueberschuß zu der alaunhaltigen Auflösung gesetzt, bis von dem entstandenen Niederschlag sich nichts mehr auflöste. Der nur sehr geringe, bräunlich gefärbte Rückstand wurde durchs Filtriren und Aussüßen von der thonhaltigen Kaliauflösung abgeschieden, wodurch ein gelbbraunes Pulver zwey Gran schwer erhalten wurde. Die abfiltrirte thonhaltige Kaliauflösung wurde jetzt durch Salzsäure gesättigt, hierauf durch reines Ammonium zerlegt. Der Niederschlag betrug nach dem Aussüßen, Trocknen und halbstündigen Weißglühen vor dem Gebläse 39 Gran, wozu noch zwey Gran von dem wohlausgesüßten, scharfgetrockneten Filter kommen. Es waren also überhaupt 47 Gran Thonerde erhalten worden.

c. Das im vorigen Versuche erhaltene, zwey Gran betragende, gelbbraune Pulver wurde mit einer halben

Drachme reiner, mäßig concentrirter Salzsäure digerirt, wobey sich etwas oxygenirte Salzsäure entwickelte. Es blieb ein erdiger Rückstand, welcher geglühet einen Gran betrug und sich wie Kieselerde verhielt. Durch Zerlegung der metallhaltigen salzsauren Auflösung dieses Versuchs wurde ein gelbbrauner Niederschlag erhalten, welcher geglühet beynahe einen Gran betrug und braunsteinhaltiges Eisenoxyd war.

Hauptresultate der sämmtlichen bisher erzählten Versuche.

1) Dasjenige Fossil, welches man bisher mit dem Nahmen schörlartiger Beryll, Stangenstein, oder nach Haüy Pycnite belegte, ist flußsaure kieselhaltige Thonerde, welcher nur zufällig braunsteinhaltiges Eisen beygemischt zu seyn scheint.

2) Die Bestandtheile gedachten Fossils scheinen in folgendem Verhältnisse zusammengesetzt zu seyn:

Nach Vers. b. e. IV.	aus 0,34	Kieselerde
Nach Vers. c. d. IV.	aus 0,48	Thonerde
Nach Vers. e. IV.	aus 0,01	braunsteinhalt. Eisen
N. Vs. a. b. c. d. III.	aus 0,17	Flußsäure u. Wasser.
	Summa 100.	

Zu Folge der Versuche a. b. c. d. III. wurden nun zwar 0,20 Procent flüchtige Theile bey der Glühung des schörlartigen Berylls gefunden: allein da die Kieselerde des Fossils zum Theil mit verflüchtiget werden konnte, so kann gedachter Verlust nicht bloß von dem Wasser und der Flußsäure herrühren. Wäre ich

im Besitz einer Retorte von Platin, welche das zur Austreibung der flüchtigen Substanzen aus dem Fossile nöthige Feuer aushalten kann; so hätte ich die mitverflüchtigte Kieselerde bestimmen können: allein da ich eine irdene Retorte dazu anwenden mußte, so war mir dieses nicht möglich. Wir müssen daher für jetzt zufrieden seyn, das ungefähre Verhältniß der Flußsäure und des Wassers in Summa gegen die übrigen Bestandtheile unseres Fossils zu wissen. Eben so wenig wie dieses läßt sich die eigentliche Menge des Wassers und der Flußsäure angeben: denn das Wasser läßt sich nicht etwa dadurch rein von gedachter Säure absondern, daß man durch ein schwächeres Glühen des Fossils zuerst das Wasser, hierauf bey einem stärkern die Flußsäure austriebe; sondern es geht vielmehr mit der Säure bis zuletzt über. Um die Menge des Wassers und der Säure, wenn es nöthig, genau zu bestimmen, bedürfte es eines weit umständlichern Verfahrens.

Es wird vielleicht auffallend scheinen, daß die Thonerde und Kieselerde bey dem schörlartigen Beryll zu Folge der Versuche der Abth. IV. in einem andern Verhältnisse erscheinen, als nach der Untersuchung der Abth. I.; allein bey Erwägung des Folgenden wird solches minder auffallend seyn. Es ist wohl möglich, daß bey der ersten vorläufigen Untersuchung des Fossils eine geringe Portion desselben nicht so aufgeschlossen wurde, als bey der letzten; auch konnte das bey der ersten Analyse angewandte Fossil an sich selbst kieselhaltiger seyn, und sollte sol-

3.

Abhandlung über die chemische Natur der Ameisen, und das gleichzeitige Daseyn zweyer vegetabilischen Säuren in diesen Insecten. Von A. F. Fourcroy.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

1. Man hat schon so oft von den Ameisen und ihrer Säure gesprochen, daß davon nichts mehr zu sagen übrig scheint. Seit Samuel Fischer, welcher 1670 diese Säure zuerst beschrieb und sie durch Destillation zu erlangen lehrte, bis auf Deyeux, der durch genaue Versuche die Uebereinstimmung der Ameisensäure mit der Essigsäure darthat, eine Uebereinstimmung, die zuerst 1749 von Marggraf, nachher 1777 von Arvidson und Oehrn und sodann von Bergmann angegeben wurde, läßt sich Alles, was die Chemiker über diesen Gegenstand gethan haben, darauf zurückführen: daß einige die angeführte Aehnlichkeit, andere aber, daß jene Aehnlichkeit nur scheinbar und die Ameisensäure eine eigenthümliche sey, behaupteten; der Meynung Thouvenel's nicht zu erwähnen, welcher

1) Aus Annales du muséum national d'histoire naturelle. Tome premier, Page 333-345.

wollte, daß sie Phosphorsäure sey, seine Meynung aber durch keine einzige Thatsache unterstützte. Ich glaubte, daß es nützlich wäre, die Analyse der Ameisen noch einmahl vorzunehmen, und man wird sehen, daß sich dem Bürger Vauquelin und mir dabey einige unsern Vorgängern entgangene Thatsachen darboten.

2. Die gereinigten Ameisen (Formica rufa L.) wurden in einem marmornern Mörser zerquetscht. Während dessen entwickelte sich ein Dunst von so lebhaftem und stechendem Geruch, daß er den Augen wehe that, und man sich unmöglich einer Vergleichung desselben mit dem Geruch der concentrirten Essigsäure oder des Radicalessigs enthalten konnte.

3. Die zerquetschten Ameisen wurden einige Tage durch mit Alkohol bey einer Temperatur von 16 — 18° digerirt; der Alkohol färbte sich gelb. Die geistige Infusion wurde der Destillation unterworfen und gab eine schwach saure entzündliche Flüssigkeit. Während der Destillation schied sich aus der Flüssigkeit eine bräunliche Substanz aus, die man auf einem Filter sammelte.

4. Jene von der Destillation rückständige, von dem bräunlichen Satz geschiedene Flüssigkeit wurde mit Kalk gesättigt; sie wurde dadurch braun, dick und erhielt einen stechenden ekelhaften Geschmack. Bey der Prüfung mit verschiedenen Reagentien zeigte diese Verbindung der Ameisensäure mit dem Kalk folgende Erscheinungen:

a) Auf den Zusatz von concentrirter Schwefelsäure dunstete sie den Geruch nach Essig aus.

b) Mit salpetersaurem Bley gab sie einen reichlichen weißen Niederschlag.

c) Mit salpetersaurem Silber einen gelblichen.

d) Salpetersaurer Baryt bewirkte keine merkliche Veränderung.

e) Ammonium zeigte gar keine Wirkung.

f) Alkohol bewirkte einen fadenziehenden, dehnbaren Niederschlag.

5. Ein Theil der dicklichen Flüssigkeit wurde mit einem halben Theil concentrirter Schwefelsäure und drittehalb Theilen Wasser vermischt; wodurch auf einmahl ein sehr dicker Brey gebildet wurde. Das Gemenge wurde der Destillation unterworfen, und das Destillat in drey Portionen abgenommen. Alle drey waren klar und hatten einen brenzlichen Geruch so wie einen ziemlich sauren Geschmack. Der Rückstand besaß eine sehr dunkelbraune Farbe und einen unangenehmen braustigen Geruch, wiewohl nicht bis zur Trockne destillirt worden war.

Die drey erhaltenen Destillate zeigten sich bey der Prüfung mit essigsaurem Bley frey von Schwefelsäure. Mit Kali verbunden gab diese destillirte Säure wahres essigsaures Kali, welches die Feuchtigkeit der Luft anzog, auf den Zusatz von concentrirter Schwefelsäure einen stechenden, dem Radicalessig ähnlichen Dunst verbreitete und in der Auflösung des salpetersauren Quecksilbers einen blättrigen Niederschlag wie gewöhnliches essigsaures Kali bewirkte. Der größte Theil der in den Ameisen enthaltenen Säure ist demnach Essigsäure, wie bereits Deyeux durch gut angestellte und genaue Versuche bewiesen hat [2]).

2) Schon Bergmann hatte an ihr einige Aehnlichkeit mit der Essigsäure gefunden. Man sehe seine Schriften. Vol. I. De Magnesia p. 389. F.

6. Die Verbindung des Kalks mit der durch Alkohol aus den Ameisen gezogenen Säure bewirkte in dem essigsaurem Bley einen sehr reichlichen Niederschlag, der durch Essig- [3]) und selbst durch die in 5. destillirte Säure wieder aufgelöst wurde. Diese Erscheinung gab zu erkennen, daß die durch Alkohol aus den Ameisen geschiedene Säure noch etwas andres als Essigsäure enthalte, und daß diese Substanz nicht flüchtig sey, indem das Product der Destillation in 5. jene Fällung nicht bewirkte. Wir versuchten, dieselbe aus dem Rückstande der gedachten Destillation zu erhalten, aber dieser Rückstand enthielt so viel Schwefelsäure, daß der Versuch mißglückte. Wir stellten daher den folgenden an.

7. Eine Portion der in 4. erhaltenen Kalkverbindung wurde mit Auflösung des salpetersauren Bley's gemischt, worauf sich sogleich ein sehr reichlicher Niederschlag bildete, der eine gelbliche Farbe hatte, nach dem Aussüßen und Trocknen auf einer glühenden Kohle sogleich schwarz wurde und einen Geruch nach thierischen Substanzen und Ammonium verbreitete, während das Bley sich reducirte. Auf diesen fein gepülverten Niederschlag wurde mit ungefähr 6 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure gegossen;

3) Proust machte in seinen Bemerkungen über Fourcroy's Système des connoissances chimiques diesem den Vorwurf, daß er noch essigte und Essigsäure unterschiede. Letzterer entschuldigte sich dadurch, daß bey Herausgabe seines Werks die Thatsachen, welche die Nichtigkeit des Unterschieds beyder Säuren darthaten, noch nicht bekannt gewesen wären, und daß man von seiner damahligen Meynung nicht auf seine jetzige schließen müsse. Und doch unterscheidet er wieder in dieser Abhandlung überall acide acéteux und acétique. G.

im Augenblick des Hinzumischens blieb das Pulver wie eine fette Substanz auf der Oberfläche und ließ sich nur nach langem Umrühren mit der Säure mischen.

Nachdem die Vereinigung gut vor sich gegangen war, nahm der Niederschlag an Volum ab, wurde weißer und schwerer. Die Flüssigkeit hatte nun einen schwach sauren und zuckerhaften Geschmack, der auf den Zusatz von Schwefelsäure verschwand und dagegen widerlich wurde; sie schlug die Auflösung des salzsauren Baryts schwach nieder, was auf eine Spur von Schwefelsäure deutete. Das Kalkwasser wurde sehr schwach dadurch gefällt; nach Verlauf einiger Stunden aber bildeten sich viele Krystalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden des dieselbe enthaltenden Glases. Die Auflösungen des salpetersauren Quecksilbers, Silbers und Bleys wurden dadurch stark gefällt.

Mit Baryt gab sie eine röthliche Auflösung von salzigem stechenden Geschmack; durch Verdunsten krystallisirte sich diese Verbindung nicht, es bildete sich bloß eine schwache Haut auf der Oberfläche. Das Kali schied den Baryt nicht aus derselben, wohl aber das kohlensaure. Sauerkleesäure bewirkte darin einen reichlichen Niederschlag, die Wein- und Zitronensäure aber ließen sie unverändert.

8. Die eben beschriebenen Thatsachen zeigten uns, daß die zugleich mit der Essigsäure an den Kalk gebundene Substanz von der Natur der Aepfelsäure sey. Um hierüber noch mehr Gewißheit zu haben, stellten wir mit letzterer vergleichende Versuche an, indem wir sie mit denselben Körpern in Verbindung setzten. Ohne uns in ermüdendes Detail einzulassen, bemerken wir nur, daß sich überall vollkommen gleiche Erscheinungen wahrnehmen ließen.

Die Ameisen enthalten also, und bilden folglich eben so wie die Gewächse Aepfelsäure, und wahrscheinlich sind die Chemiker, welche vor uns diesen Gegenstand bearbeiteten, eben durch diese Säure hintergangen worden. Während sie in der Säure der Ameisen viele Aehnlichkeit mit dem Essig erkannten, fanden sie doch auch wieder Verschiedenheiten, welche sie veranlaßten, dieselbe als eine eigenthümliche anzusehen, die aber von der mit der Essigsäure verbundenen Aepfelsäure herrührten.

Destillation der mit Alkohol ausgezogenen Ameisen.

9. Man erhielt dadurch eine klare, etwas ammonialische Flüssigkeit und ein rothbraunes, dickes, sehr stinkendes Oel. Die erstere Flüssigkeit brausete, nachdem sie zur Absonderung der Oeltheile mit Wasser verdünnt und filtrirt worden, mit Säuren schwach auf. Da sie zugleich einen Essiggeruch verbreitete, der neben dem ihn begleitenden stinkenden leicht zu erkennen war, so destillirte man eine gewisse Menge davon mit etwas Schwefelsäure, wodurch eine ungefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit erhalten wurde, die etwas Essigsäure enthielt, von welcher es sich frägt, ob sie in dem Rückstande schon befindlich gewesen oder durch die Wirkung des Feuers erst gebildet worden.

Das Product dieser Arbeit war also ein brenzliches stinkendes Oel und kohlensaures nebst essigsaurem Ammonium, beyde in vielem Wasser aufgelöst.

Untersuchung der bey der Destillation des geistigen Auszugs der Ameisen in 3. ausgeschiedenen Substanz.

10. Diese Substanz war so dunkelbraun, daß sie in größern Mengen schwarz zu seyn schien; getrocknet war sie brüchig, der Bruch war glatt und glänzend, wie der eines Harzes; sie hatte keinen merklichen Geschmack; im Wasser war sie ganz unauflöslich, wodurch sich ihre Ausscheidung in dem Maße, als der Alkohol verdunpfte, erklärt; jedoch theilte sie dem Wasser, wenn sie lange darin macerirt wurde, eine schwache fahle Farbe mit, welches wahrscheinlich von einer kleinen Quantität damit gemengtem Extractivstoff herrührt.

Alkohol löste den größten Theil dieser Substanz auf, wenn er schwach damit erhitzt wurde, und erhielt eine ziemlich dunkelrothe Farbe; er ließ jedoch eine bräunliche Substanz zurück, die sich nicht auflösen wollte, wie viel Alkohol man auch anwenden mochte. Auf den Zusatz von Wasser wurde diese Tinktur milchig, und nach einigen Tagen sonderte sich ein harzähnlicher, weicher, fadenziehender Satz ab, der eine röthliche Farbe und einen sehr unangenehmen eckelhaften Geschmack hatte und im Wasser etwas auflöslich war, da er ihm einige Farbe und den unangenehmen Geschmack mittheilte. Er ist eine besondere fette Materie.

Die oben gedachte bräunliche vom Alkohol nicht aufgelöste Substanz schien uns Eyweiß zu seyn, dessen vorige Auflösung in Alkohol durch die Feuchtigkeit und vielleicht durch die Säure bewirkt seyn mochte. Durch die Wärme gerann es und schied sich, in dem Maße, als der Alkohol

sich

sich verflüchtigte, mit der fetten Materie verbunden aus. Sie war im Wasser ganz unauflöslich; auf glühende Kohlen geworfen verhielt sie sich wie Eyweiß; sie enthielt etwas gewasserstofften Kohlenstoff, der ihr die braune Farbe gab.

11. Der Rückstand von der Destillation 9. war eine Kohle, welche, wie die aller thierischen Substanzen, schwer einzuäschern war und nach langem Glühen eine weiße Asche hinterließ, die bloß aus phosphorsaurem Kalk bestand, wie sich aus allen damit angestellten Proben ergab. 150 Theile in einem Platintiegel verbrannter Kohle gaben 22 Asche, wovon 14 als phosphorsaurer Kalk durch Salpetersäure aufgelöst wurden. Die übrigen 8. waren Sand. Es ergiebt sich hieraus, daß das Skelet der Ameisen eben so wie das der warmblütigen Thiere aus phorphorsaurem Kalk besteht.

12. Welches unter den durch die obige Analyse erhaltenen Resultaten die Chemiker am meisten interessiren muß, ist die Gegenwart der Essig- und Aepfelsäure in den Ameisen. Diese Säuren sind, wie es scheint, darin in sehr grosser Menge und in einem beträchtlich concentrirten Zustande vorhanden, da sich, wie schon erwähnt, beym Quetschen derselben ein so lebhafter und durchdringender Dunst von Essigsäure entbindet, daß es selbst in der Entfernung eines Metre ihn auszuhalten unmöglich ist. Es scheint, daß diese Thiere die Essigsäure beständig ausschwitzen und gleichsam destilliren, denn sie lassen Spuren davon auf den Körpern, über welche sie laufen. Es ist allen Chemikern bekannt, daß angefeuchtetes Lackmuspapier in einem Ameisenhaufen oder selbst in einiger Entfernung von demselben

bald gerbthet werde; so wie, daß, wenn eine Anzahl von Ameisen in eine kleine Menge von Milch hineinkommt, sie dieselbe gerinnen machen, was auch erfolgt, wenn man Zucker, den die Ameisen angegriffen und auf welchem sie sich eine Zeitlang verweilt haben, in Milch wirft. Wenn man Ameisen im Munde kaut, so bringen sie einen sauren Geschmack hervor, der fast eben so lebhaft ist, als vom Radicalessig. Man hat Grund zu muthmaßen, daß diese concentrirte Säure, indem sie in die Bisse der Ameisen kommt, sie so schmerzhaft macht, und das Aufschwellen der durch diese Insecten verletzten Theile verursacht.

Man muß sich wundern über die Menge von Säure, welche diese kleinen Thiere beständig bilden, und vorzüglich darüber, daß sie mitten in einer so scharfen Flüssigkeit leben können. Es ist aber wahrscheinlich, daß diese Säure von den übrigen Feuchtigkeiten durch besondere Gefäße abgesondert ist, die mit den zum Leben nöthigen Organen in keiner Verbindung stehen, und sich nur außerhalb des Körpers öffnen. Der Anatomie kommt es zu, uns diesen merkwürdigen Secretionsapparat kennen zu lehren.

13. Was die Aepfelsäure betrifft, welche die Essigsäure in den Ameisen begleitet, so will ich diese Abhandlung mit einer allgemeinen Bemerkung über die Existenz derselben in organischen Körpern beschließen.

Wenige vegetabilische Säuren sind so allgemein und in so reichlicher Menge in der Natur verbreitet als die Aepfelsäure, und obgleich sie gegen viele andere nur erst seit kurzer Zeit bekannt ist, so hat man sie doch schon in einer Menge von Substanzen gefunden und ihre Eigenschaften mit vieler Sorgfalt untersucht.

Man erhielt sie aus allen Kern- und Steinfrüchten und einer großen Anzahl von Beeren; sie befindet sich in einer Menge von Pflanzen im Zustande des äpfelsauren Kalks, wie der Bürger Vauquelin gezeigt hat; reichlich ist sie in der Flüssigkeit enthalten, welche die Haare der Kichererbsen aussondern, wo sie mit etwas Sauerklee- und einer Spur von Essigsäure verbunden ist. Ohne Zweifel findet sie sich auch an Kali gebunden, nach den Umständen, welche ihre Bildung begleiten.

Sie bildet sich durch Einwirkung der Salpeter- und oxygenirten Salzsäure auf alle vegetabilische Substanzen, besonders den Zucker, die Gummen, das Amidon, den Honig u. s. w.; ihre Bildung geht immer der der Sauerkleesäure durch diese Reagentien vorher.

Eben so werden das Blut, der Harnstoff, die Harnsäure, die Gallerte, wenn man sie mit einer der gedachten Säuren behandelt, zuerst in Aepfelsäure umgeändert und dann durch längere Einwirkung in Sauerkleesäure; aber sie ist, wenn sie aus thierischen Substanzen entsteht, immer an Ammonium gebunden, welches zugleich in gewisser Menge gebildet wird.

Aber nicht bloß die Gewächse bilden immerfort Aepfelsäure, die Thiere sind ebenfalls fähig, sie hervorzubringen. Vorzüglich zeigen die Insecten dies Vermögen.

Es scheint, daß die Aepfelsäure gewisser Maßen der erste Versuch von Säurebildung in den Prozessen der Natur und Kunst sey; sie geht nahmentlich der Bildung der Sauerklee- und Essigsäure voran, indem sie mehr Radical oder Kohlen- und Wasserstoff und folglich weniger Sauer-

stoff enthält, als sie; unter allen vegetabilischen oder animalischen Säuren behält sie am meisten die Beschaffenheit der vegetabilischen oder thierischen Substanz, aus der sie gebildet wurde; unter allen wird sie am leichtesten durch Einwirkung der Hitze zersetzt. Allen übrigen vegetabilischen Säuren vorausgehend bildet sie durch allmählig fortschreitende Ausarbeitung die Wein-, Zitronen-, Sauerklee- und Essigsäure, indem sie einen Theil ihres Radicals absetzt, welcher in Wasser und Kohlensäure umgeändert wird. Es ist gar nicht zu zweifeln, daß, wenn man die Pflanzen in ihrem jüngern Alter untersuchte, man nicht fast immer Aepfelsäure darin finden sollte, welche dann durch ihre weitere Ausbildung zu Entstehung der obengedachten Säuren Veranlassung giebt, die man durch fernere Analysen, wie in den Gewächsen, auch in den Thieren finden wird.

4.

Beyträge zur Kenntniß und Darstellung des reinen Nickels und Kobalts.

I. Ueber das Nickel. Vom Professor Proust.

Uebersetzt [1]) von Gehlen.

Ich begreife nicht, wie man Zweifel darüber erregen kann, daß das Nickel ein eigenthümliches Metall sey. Das durch die bald anzuzeigenden Mittel gereinigte schwefelsaure Nickel hat einen süßen, dem des Milchzuckers ziemlich ähnlichen Geschmack; sein Nachgeschmack schränkt sich auf eine wenig merkliche, gar nicht unangenehme Herbe ein. So verhält es sich aber nicht mit dem schwefelsauren Kupfer, dessen Geschmack, wie bekannt, nicht bloß unangenehm, sondern abscheulich ist.

Das Kupfer wird durch Schwefelwasserstoffgas vollkommen von den Säuren abgeschieden. Durch dieses Mittel kann man es aus den Nickel- und Kobalterzen, in denen es immer, wiewohl in geringer Menge, befindlich ist,

1) Aus dem Journal de Physique, de Chimie et d'histoire naturelle. Fructidor 11. Tome LVII. Page 169-173.

scheiden. Die Farbe der Nickelauflösungen ist durch den Schwefelwasserstoff unveränderbar; die der Kupferauflösungen hält sich nicht einen Augenblick dagegen. Das Nickel läßt sich demnach mit einer Kupferlegirung nicht verwechseln.

Es giebt keine Auflösung, aus welcher das Arsenik oder seine Säure nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden sollte. Hätte Bergmann daran gedacht, von diesem glücklichen Mittel Gebrauch zu machen, so würde die Analyse des Nickels ihm weit weniger Mühe gekostet haben. Wenn eine Nickelauflösung durch einen Strom jenes Gas nicht mehr gelb getrübt wird, so kann man überzeugt seyn, daß keine Spur von Arsenik darin enthalten sey. Dies letztere ist also bloß ein Vererzungsmittel, ein von der Natur beygemengtes Metall, aber kein Bestandtheil des Nickels.

Das Eisen ist auch mehr oder weniger reichlich in den Nickelerzen befindlich; wenn es aber gänzlich ausgeschieden ist, so löset sich das Nickeloxyd vollkommen in Ammonium auf, während das Eisenoxyd unaufgelöst bleibt. Das Eisen ist demnach kein Mischungstheil des Nickels. Wenn das Oxyd des letztern durch bloße Hitze in den metallischen Zustand versetzt worden, so stellt es, wie das, aus dem durch Salmiak niedergeschlagenen, wieder hergestellte Platin, eine schwammige graue Masse dar, die durch Reiben glänzend wird und dem Magnet eben so folgbar ist wie das Eisen, wenn nicht noch mehr.

Der Gegensatz zwischen Nickel und Kupfer zeigt sich auch in ihrer Verbindung mit Eisen. Das Kupfer zerstört die Dehnbarkeit des Eisens. Das natürliche gediegene Eisen aus Peru enthält Nickel, aber keine Spur von Kupfer; nichts

ist so dehnbar als dieses Eisen und so wenig dem Rost unterworfen.

Das Kobalt begleitet das Nickel fast in allen seinen Erzen. Durch seine rothe Farbe verändert es die grüne des letztern, so wie das Nickel dem schwefelsauren Kobalt, welches sonst von Kupfer, Arsenik und Eisen gereinigt ist, einen grünlichen Schein giebt. Letztere drey Metalle sind es, welche das Kobalt und Nickel in ihren Auflösungen entstellen; sie sind es, welche die Analyse von Kobalterzen, die man, ich weiß nicht in welchem Bande der Annales *) findet, unverständlich macht.

Wenn das Kobalt vom Nickel nicht vollkommen abgeschieden worden, kann man es leicht wahrnehmen; erstlich an der Farbe der schwefelsauren Verbindung, die dann nicht rein und glänzend smaragdgrün ist; ferner an der Auflösung der Oxyde in Ammonium. Diese läßt bey gelinder Wärme alles Nickeloxyd fallen, und das Kobaltoxyd, welches bey weitem stärker angezogen wird, bleibt darin aufgelöst und läßt sich selbst concentriren, ohne sich abzusetzen. Die Verbindung ist sehr dauerhaft, ich kann darin aber nicht das Ammoniure Brugnatelli's finden. Wenn das Nickel vom Kobalt sorgfältig gereinigt worden, so wird, wenn seine Auflösung in Ammonium durch die Wärme zersetzt worden, die über dem niedergefallenen Oxyd stehende Flüssigkeit vollkommen weiß, und die Reagentien

*) Vielleicht meynt der Verfasser hier Tassaerts Analyse des Tunaberger Kobalts, Annales de Chimie, Tome XXVIII. Page 92 u. f. Uebersezt in Scherers Allgem. Journ. der Ch. B. 3. S. 555 u. f., oder vielmehr nach Brugnatelli's Abhandlung Annales de Chimie, Tome XXXIII. Page 113. etc. Uebersezt in Scherers Journal, B. 3. S. 305 u. f. G.

entdecken keine Spur von Kobalt darin. Das Kobalt gehört also ebenfalls nicht zur Mischung des Nickels, und das Kupfer, das Eisen, das Arsenik, das Kobalt, tragen zu der Existenz desselben eben so wenig bey, als zu der des Goldes.

Das Arsenik, das Eisen, das Kupfer, das Kobalt und die arsenikſauren Verbindungen aller dieser Metalle, die man in einem gerösteten Nickelerze antrifft und welche in die Auflösungen desselben mit übergehen, sind die Hindernisse bey der Reinigung dieses Metalls; sie machen die Arbeit verwickelt, verwirren sie mit Schwierigkeiten für denjenigen, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, und verursachen jene Dunkelheit, die man in den Analysen antrifft, deren ich oben erwähnte. Diese Dunkelheit ist es, der man das arsenigtsaure (? arseniure) Kobalt (Brugnatelli's? G. [3]) verdankt, welches man aus der Zaffer zieht, einer Art von Oxyd, welches die Oxyde aller oben genannten Metalle enthält.

Folgender Mittel habe ich mich im Allgemeinen bisher bedient, um das Nickel von fremdartigen Metallen zu befreyen.

Man nehme irgend ein Nickelerz, röste es wie gewöhnlich und ziehe es sodann mit dem Rückstande von der Destillation des Schwefeläthers aus: (ich setze voraus, daß man mit mehreren Pfunden Oxyd arbeitet). Die gesammelten Laugen zeigen sich bey der Untersuchung als eine Auflösung aller oben gedachten Oxyde, mehr oder

3) Man sehe die oben gedachte Abhandlung, verglichen mit Darracq's und Gehlens in Scherers Journal der Chemie B. 9. S. 305 u. f. und Bucholz's S. 323 u. f. G.

weniger mit Arsenikſäure verbunden; wenn aber das Eiſen in reichlicher Menge darin vorhanden iſt, ſo hänget gewöhnlich dieſem die größte Menge der Arsenikſäure an.

Durch einen gemeſſenen Zuſatz von Kali iſt es, wenn man nur mit dem Anſehen der arſenikſauren Verbindungen etwas vertraut iſt, leicht, alles arſenikſaure Eiſen abzuſcheiden. Es hat eine gelbweiße Farbe, und das Eiſen iſt immer zum Maximum oxydirt. Dieſes fällt auch beym Abdampfen, welches ohne Gefahr in ſilbernen Schalen geſchieht, zuerſt nieder, und man ſcheidet dadurch noch etwas davon aus.

Unſere ſolcher Geſtalt gereinigte Auflöſung enthält noch Arſenikſäure, aber an andere Oxyde gebunden, beſonders wenn das Eiſen nicht in überflüſſiger Menge vorhanden war. Man wendet ſich nun zu einem andern Verfahren.

Man läßt einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas durch die in ein oder mehrere Gefäße vertheilte Flüſſigkeit gehen, ſo lange wie man den gelben Abſatz oder das Operment an Volum zunehmen ſieht. Dieſe Arbeit kann acht Tage und länger dauern; man darf aber nicht eher damit aufhören, als bis man eine Probe von der Flüſſigkeit, die man in ein Glas voll ſchwefelwaſſerſtofftes Waſſer gießt, ſich nicht mehr trüben ſieht. Dieſe Operation iſt weder unbequem noch koſtbar, weil man dazu nur Schwefeleiſen und den Rückſtand von der Aetherbereitung braucht, den man nach der Verdünnung filtrirt und wieder hinlänglich concentrirt hat. — Durch dies Verfahren wird ferner auch das Kupfer ausgeſchieden.

Bisweilen habe ich das Verfahren abgeändert, indem

ich die Arbeit mit Anwendung des Schwefelwasserstoffgas anfing: in diesem Falle widersteht das Eisen, welches weit schwerer die Arsenikſäure verläßt als die übrigen Metalle, der Wirkung jenes Reagens am längsten; und kann nun zuletzt durch Kali als arsenikſaures Eisen gefällt werden.

Durch die Anwendung des Schwefelwasserstoffgas wird das Arsenik und Kupfer vollkommen abgeschieden; in Hinsicht des Eisens aber ist die Reinigung nur unvollkommen, und der zurückbleibende Antheil befindet sich von der höchsten Stuffe der Oxydation zur niedrigsten herabgebracht, was seine Verwandschaft zu den Säuren vermehrt. In diesem Zustande würde es sehr schwer von den andern Metallen abzuscheiden seyn, wenigstens nicht durch ökonomische Mittel. Der einzige Weg, den ich dazu gefunden habe, ist, es durch Hülfe von etwas Salpetersäure zum Maximum der Oxydation zurück zu bringen, wodurch die Verwandschaft des Eisenoxyds zu der Säure unter die des in der Auflösung befindlichen Nickel- und Kobaltoxyds sinkt.

Um das Eisen zum Maximum zu bringen und den Erfolg der Arbeit im Großen zu sichern, behandelt man einige Unzen der Auflösung im Kolben mit etwas Salpetersäure; nachher bewirkt man in der so vorbereiteten Flüssigkeit durch Kali einige Grane Niederschlag und erhitzt sie, um zu sehen, ob der Niederschlag, welcher, wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, nicht verschwinden darf, nicht seine Farbe verändere, das heißt, ob er nicht in Gelb übergehe, was die Gegenwart des Eisens anzeigt, indem die durch das Kali zugleich mit niedergeschlagenen Oxyde des Nickels und Kobalts sich wieder auflösen und dadurch die Absetzung

des gelben Eisenoxyds bewirken. Zeigt dieses Oxyd sich nicht weiter mehr, so enthalten die Auflösungen nur noch Nickel und Kobalt, und die Niederschläge daraus nehmen dann eine eigenthümliche Farbe an und zeigen sich nicht mehr mit der Schattirung des Eisenoxyds. Die Probe mit Ammonium, welches jene beyden Oxyde ohne Rückstand auflöst, vollendet die Prüfung, ob sie nun vollkommen gereinigt sind.

Während dieser Arbeit ändert das schwefelsaure Nickel seinen Zustand und nimmt einen neuen Character an, welcher seine weitere Reinigung ausnehmend erleichtert. Dies entsteht dadurch, daß der Zusatz von Kali, welcher bey dieser Art der Bearbeitung häufig Statt findet, einen Antheil von schwefelsaurem Kali hinein bringt, womit das schwefelsaure Nickel sich verbindet, durch die Wirkung einer Verwandschaft, welche mit der, die man beym Alaun bemerkt, zu vergleichen ist. Das reine schwefelsaure Nickel liefert durch freywilliges Verdunsten prismatische Krystalle von mehr als zwey Zoll Länge und bedarf zu seiner Auflösung nur wenig Wasser; wenn man aber die nach obiger Vorschrift behandelten Auflösungen abdampft, so erhält man Krystalle, deren Bildung von jener der eben gedachten ganz verschieden ist, und die außerdem auch weit mehr Wasser zu ihrer Auflösung gebrauchen.

Wenn das Eisen noch nicht völlig ausgeschieden worden, so ist der erste Anschuß dieser Krystallen schmutzig grün, wegen des Gelben, welches das Eisen hineinbringt; sie verwittern an der Luft und werden undurchsichtig. Der zweyte Anschuß ist vollkommen durchsichtig, seine Farbe ist das schönste Smaragdgrün. Da diese Krystalle zu ihrer

ich die Arbeit mit Anwendung des Schwefelwasserstoffgas anfing: in diesem Falle widersteht das Eisen, welches weit schwerer die Arsenikſäure verläßt als die übrigen Metalle, der Wirkung jenes Reagens am längsten, und kann nun zuletzt durch Kali als arsenikſaures Eisen gefällt werden.

Durch die Anwendung des Schwefelwasserstoffgas wird das Arsenik und Kupfer vollkommen abgeschieden; in Hinsicht des Eisens aber ist die Reinigung nur unvollkommen, und der zurückbleibende Antheil befindet sich von der höchsten Stuffe der Oxydation zur niedrigsten herabgebracht, was seine Verwandschaft zu den Säuren vermehrt. In diesem Zustande würde es sehr schwer von den andern Metallen abzuscheiden seyn, wenigstens nicht durch ökonomische Mittel. Der einzige Weg, den ich dazu gefunden habe, ist, es durch Hülfe von etwas Salpetersäure zum Maximum der Oxydation zurück zu bringen, wodurch die Verwandschaft des Eisenoxyds zu der Säure unter die des in der Auflösung befindlichen Nickel- und Kobaltoxyds sinkt.

Um das Eisen zum Maximum zu bringen und den Erfolg der Arbeit im Großen zu sichern, behandelt man einige Unzen der Auflösung im Kolben mit etwas Salpetersäure; nachher bewirkt man in der so vorbereiteten Flüssigkeit durch Kali einige Grane Niederschlag und erhitzt sie, um zu sehen, ob der Niederschlag, welcher, wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, nicht verschwinden darf, nicht seine Farbe verändere, das heißt, ob er nicht in Gelb übergehe, was die Gegenwart des Eisens anzeigt, indem die durch das Kali zugleich mit niedergeschlagenen Oxyde des Nickels und Kobalts sich wieder auflösen und dadurch die Absetzung

des gelben Eisenoxyds bewirken. Zeigt dieses Oxyd sich nicht weiter mehr, so enthalten die Auflösungen nur noch Nickel und Kobalt, und die Niederschläge daraus nehmen dann eine eigenthümliche Farbe an und zeigen sich nicht mehr mit der Schattirung des Eisenoxyds. Die Probe mit Ammonium, welches jene beyden Oxyde ohne Rückstand auflöst, vollendet die Prüfung, ob sie nun vollkommen gereinigt sind.

Während dieser Arbeit ändert das schwefelsaure Nickel seinen Zustand und nimmt einen neuen Character an, welcher seine weitere Reinigung ausnehmend erleichtert. Dies entsteht dadurch, daß der Zusatz von Kali, welcher bey dieser Art der Bearbeitung häufig Statt findet, einen Antheil von schwefelsaurem Kali hinein bringt, womit das schwefelsaure Nickel sich verbindet, durch die Wirkung einer Verwandschaft, welche mit der, die man beym Alaun bemerkt, zu vergleichen ist. Das reine schwefelsaure Nickel liefert durch freywilliges Verdunsten prismatische Krystalle von mehr als zwey Zoll Länge und bedarf zu seiner Auflösung nur wenig Wasser; wenn man aber die nach obiger Vorschrift behandelten Auflösungen abdampft, so erhält man Krystalle, deren Bildung von jener der eben gedachten ganz verschieden ist, und die außerdem auch weit mehr Wasser zu ihrer Auflösung gebrauchen.

Wenn das Eisen noch nicht völlig ausgeschieden worden, so ist der erste Anschuß dieser Krystallen schmutzig grün, wegen des Gelben, welches das Eisen hineinbringt; sie verwittern an der Luft und werden undurchsichtig. Der zweyte Anschuß ist vollkommen durchsichtig, seine Farbe ist das schönste Smaragdgrün. Da diese Krystalle zu ihrer

Auflösung weit mehr Wasser bedürfen, so schießen sie äußerst leicht an; aber sie enthalten Kobalt. Folgendes Mittel habe ich am vortheilhaftesten befunden, um dieses Metall daraus abzuscheiden.

Das schwefelsaure Kobalt, welches sehr viel weniger zur Krystallisation geneigt ist, als das schwefelsaure Nickel, bleibt in den Mutterlaugen zurück und man erkennt es darin an der Weinhefenfarbe, die in dem Maße zunimmt, als das schwefelsaure Nickel abgesondert wird, und am Ende enthalten die letzten Mutterlaugen bloß Kobalt. Durch wiederhohltes Auflösen und Krystallisiren gelangt man dahin, ihn fast gänzlich abzuscheiden, und ich zweifle nicht, daß es mit etwas Geduld vollständig geschehen würde. Diese Arbeit hat gar nichts Widerwärtiges. Mein schwefelsaures Nickel hat bereits mehr als zwanzig Krystallisationen überstanden, die aber immer noch etwas Kobalt zurückgelassen haben, und wenn meine Beschäftigungen es mir erlaubt hätten, so würde ich es jetzt im Zustande der Reinigkeit besitzen, in den es durch wiederhohltes Krystallisiren gewiß gelangen wird. Ich besitze mehr als zwey Pfund Nickelkrystalle in diesem Zustande. Um sich von dem Fortgange der Reinigung zu unterrichten, wirft man einige Krystalle in Ammonium; das schwefelsaure Kali fällt als ein weißes Pulver zu Boden, während die Oxyde sich auflösen. Man dampft die Auflösung bey gelinder Hitze ab; das Nickeloxyd scheidet sich zuerst aus, aber die Farbe des Rückstandes ist carmoisinfarben. — Mein schwefelsaures Nickel enthält demnach noch Kobalt.

II. Ueber die bis jetzt sicherste Reinigungsmethode des Kobalts und Nickels vom Wismuth, Arsenik, Eisen und Kupfer; vorzüglich aber die Methode der Scheidung des Kobalts vom Nickel oder des Nickels vom Kobalt in großen Quantitäten. Von D. J. B. Richter.

Schon seit mehr als zehn Jahren hat mich die Darstellung eines reinen Kobalts zu vielen Versuchen veranlaßt; die erstern Versuche bezogen sich inzwischen nur darauf, das Kobalt von Wismuth und Eisen zu reinigen, weil die Sorten Erze, die ich zuerst bearbeitete, nichts von Kupfer und Nickel enthielten. Es gelang mir auch öfters durch Hülfe des arsenikſauren Kali das Kobalt von Eisen ganz zu reinigen, inzwischen misglückte die Arbeit bey ein und eben denselben Erzen auch nicht selten, ohne daß ich im Stande war, den Grund davon zu entdecken, jedoch fand ich nachher, daß es bey dieser Scheidungsmethode vorzüglich auf den relativneutralen Zustand ankommt, in welchem das eine oder andre Metall mit dem Auflösungsmittel stehet; da nun dieser bey den unbekannten Gemengeverhältnissen desto schwerer zu treffen ist, je verschiedener dieselben sind, auch die Verschiedenheit der Temperatur hier sehr in Anschlag gebracht werden muß, so glaube ich in diesen Umständen einen Erklärungsgrund der Unsicherheit des Er-

selbst der Schwefelgehalt läßt sich hierdurch nicht ganz absondern.

Die gerösteten Erze übergieße ich [illegible]mehr mit $\frac{2}{3}$ der concentrirtesten Schwefelsäure, welche vorher mit doppelt so viel Wasser vermischt worden ist; ich pflege die Arbeit in mehreren großen tiefen Näpfen, die in Sand gesetzt sind, auf einmahl vorzunehmen, und in einem großen Napf 2 bis 3 Pfund gerösstetes Erz zu bearbeiten. Nachdem das Gemenge beynahe bis zum Sieden erhitzt ist, schütte ich nach und nach so viel Salpeter hinzu, bis ich bemerke, daß die Auflösung nicht mehr befördert wird, welches an dem Mangel sich entwickelnder rother Dämpfe und dem Aufhören des Aufbrausens leicht zu erkennen ist. Unter gehörigen Handgriffen wird das Gemenge nunmehr zur Trockne gebracht und noch so weit erhitzt, bis die sich aufs neue gezeigt habenden rothen Dämpfe verschwinden, wobey denn der größte Theil des durch das Rösten noch nicht vollkommen entfernt gewordenen Schwefelrückstandes verbrennt. Die erhitzte Masse wird hierauf mit Wasser ausgelaugt, da es sich dann bald schon durch den äussern Anblick ergiebt, ob der Rückstand, welcher vieles, besonders arsenikfaures Eisen (und dafern das Erz Wismuthhaltig war, auch Wismuth) enthält, noch eine Bearbeitung belohnet.

Die abgeklärten Laugen, die nach Beschaffenheit der Mischungstheile eine sehr verschiedene Farbe von Roth und Granatfarben bis in das Bräunlichgrüne zeigen, mische ich mit so viel mildem Kali (gemeine Pottaschen-Auflösung) als noch ein starkes Aufbrausen Statt findet. Ein vorhanden gewesener Wismuthgehalt wird hierdurch, so wie auch

eine

eine beträchtliche Menge (öfters vollkommen arsenikſaures) Eiſen abgeſondert; bisweilen ſcheidet ſich ſogar Kupfer oder Nickel oder beyde gemeinſchaftlich in Verbindung mit der Arſenikſäure aus, daher der durch die Ruhe entſtandene, anfänglich größtentheils weiße Bodenſatz keine beſtimmte Farbe hat, ſondern bisweilen durch die Länge der Zeit grünlich wird, auch wohl mit etwas Rothem gemiſcht iſt, welches letztere die geſchehene Erzeugung des arſenikſauren Kobalts ankündigt.

Wenn ein polirtes Eiſen in der abgeklärten Lauge röthlich anläuft, ſo verräth dieſe Erſcheinung einen Kupfergehalt. Bey ſo bewandten Umſtänden iſt es nicht rathſam, das Kupfer durch Eiſen regulinisch fällen zu wollen, denn man würde zugleich einen Verluſt an Kobalt erleiden, welcher letztere Gelegenheit nimmt, ſich zum Theil als ein graues Pulver niederzuſchlagen; man geht daher einen weit ſicherern Weg, wenn man die ganze Lauge mit mildem Kali zerlegt, den Niederſchlag nach gehöriger Ausſüßung trocknet, ſelbigen mit einem verhältnißmäßigen Theil ſalzſaurem Ammonium (oder gemeinem Salmiak) in irdenen Gefäßen der Sublimation ausſetzt, und den in Waſſer aufgelöſten Rückſtand abermahls durch ein polirtes Eiſen auf Kupfergehalt prüfet. Wenn dem Kobalt nicht viel Kupfer beygemiſcht iſt, ſo pflegt der ganze Kupfergehalt durch denjenigen Theil Salmiak, der unzerlegt aufſteigt und eine mehr oder weniger grüne Farbe angenommen hat, fortgeriſſen zu ſeyn; im Gegentheil iſt eine abermahlige Niederſchlagung der Auflöſung durch Pottaſche und wiederhohlte Sublimation des Niederſchlags mit Salmiak nöthig, bis weder der ſich unzerlegt aufſublimirt habende Theil des

Sublimats, noch auch der durch Wasser aufgelöste Rückstand durch zweckmäßige Prüfungsmittel einen Kupfergehalt zu erkennen giebt. Die bey jeder Auflösung in Wasser noch bleibenden Rückstände, (in welchen sich, dafern die Erze nickelhaltig waren, verhältnißmäßig mehr Nickel als in der Auflösung findet, weil der Salmiak durch das Kobalt leichter als durch das Nickel zerlegt zu werden scheint) kann man aufs neue mit etwas Schwefelsäure und Salpeter bearbeiten, um sie auflösbar zu machen.

Wenn nun die Kobaltauflösung entweder schon an und für sich kupferfrey oder doch durch eben beschriebenes Verfahren vom Kupfer gereinigt worden ist; so zerlegt man sie durch gemeine Pottasche, setzt den Niederschlag mit etwas überflüssigem Pottaschenabsud einige Zeit in Digestion, (wodurch, wenn eine schwer im Wasser auflösbare, arsenikfaure, neutrale Verbindung beygemischt seyn sollte, diese wieder zerstört wird) lauget den Niederschlag alsdann vollständig aus, und verwahrt selbigen ohne ihn zu trocknen.

Einen kleinen Theil dieses Niederschlags neutralisirt man mit Schwefelsäure, mischt etwas schwefelsaures Ammonium hinzu, und läßt die Flüssigkeit, deren Farbe, je nachdem das Kobalt frey oder nicht frey von Nickel ist, schön oder weniger schön roth, bisweilen auch schmutzig granatfarben aussieht, gelinde verdunsten, da denn in jedem Falle Krystallen anschießen. Haben diese nicht einerley rothe Farbe mit der Flüssigkeit, sondern eine dunklere, wohl gar grünliche Farbe, so ist der Nickelgehalt ganz offenbar; allein das Gegentheil leistet noch kein Gewähr für die Abwesenheit des Nickels; man löst daher die Krystalle aufs Neue auf und läßt sie durch langsames Verdunsten

anschiessen. Erst alsdann, wenn durch vier bis fünf Mahl wiederhohlte Krystallisation die Krystallen ihre schöne rothe Farbe behalten, ist man gegen den Nickelgehalt bey dem Kobalt gesichert.

Wenn nun aber die Krystallen durch wiederhohltes Krystallisiren immer grünlicher werden, wobey die Lauge in eben dem Verhältniß immer röther wird, so unternimmt man die Abscheidung des Nickels mit der ganzen vorhandenen Quantität des Niederschlags; man theilet letztern ohngefähr in vier gleiche Theile, neutralisirt einen Theil mit Schwefelsäure und bemerkt, wie viel der concentrirtesten Schwefelsäure zur Neutralisirung der ganzen Menge des Niederschlags erforderlich seyn dürfte.

Um ganz sicher zu gehen, treibt man aus eben so viel gemeinem Salmiak als das Gewicht der zur Neutralisirung des Niederschlags nöthigen concentrirtesten Schwefelsäure beträgt, durch eine eben so große Menge Schwefelsäure die Salzsäure aus, die hier ein bloßes Accidens ist, welches aber einen beträchtlichen Theil der Arbeitskosten ersetzt: den Rückstand, nähmlich das schwefelsaure Ammonium, welches, wie leicht zu erachten, einen beträchtlichen Säureüberschuß enthält, löst man in hinreichender Menge Wassers auf und schüttet jenen noch breysörmigen Niederschlag nach und nach hinzu, wodurch der Ueberschuß der Säure mit Aufbrausen verschwindet; hierauf mischet man, um den kohlensauren Niederschlag völlig aufzulösen, noch so viel mit Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt, und läßt die bisweilen noch trübe Auflösung ein paar Tage ruhig stehen, damit sie vollkommen klar werde. Es pflegt sich während dieser

Zeit öfters noch ein Theil arsenicksaures Eisen nebst mehr oder weniger gelben Eisenkalk abzusondern, deren Menge desto größer oder geringer ist, je nachläßiger oder genauer man bey den vorhergehenden Arbeiten gewesen ist. Ist eine beträchtliche Menge Nickel in dem Kobalt vorhanden, so zeigen sich schmutzig grüne Krystalle, welche dem sich gesenkt habenden breyförmigen Niederschlag in größerer oder geringerer Anzahl eingemengt sind.

Man gießt hierauf die klare Lauge ab, läßt sie in der Wärme, jedoch ohne den Hitzgrad des Siedens anzuwenden, bis zur Entstehung eines Häutchens verdunsten und durch langsames Erkalten krystallisiren; bey einem starken Nickelgehalt fallen die Krystallen alsbald grünlichbraun aus, bey einem geringern mehr granatfarben; die abgesonderte Flüssigkeit wird aufs neue durch Abdunsten krystallisirt und diese Arbeit so oft wiederhohlt, bis die Krystallen nicht nur sehr klein, sondern auch sehr schön carmoisinroth ausfallen. Die rückständige Lauge ist alsdann vom Nickelgehalt gereinigt.

Die erhaltenen Krystallen, welche nach der Anzahl der nach einander vorgefallenen Krystallisationen sehr verschieden an Farbe, vom schmutzig Grün, Oliven- Granatfarben bis zum schön Carmoisinroth ausfallen, löst man im siedenden Wasser auf und krystallisirt die Auflösungen wie vorher, bis der letzte Anschuß eine schöne Carmoisinfarbe hat, die durch ferneres Krystallisiren nicht mehr verschönert wird. Daß der rückständig bleibenden carmoisinrothen Lauge jetzt weniger als das erste Mahl gewonnen wird, und daß jetzt eine weit größere Menge schmutzig grüner oder granatfarbener Krystalle entsteht, ist sehr leicht zu begreifen.

Die gewonnenen Krystalle werden nun aufs Neue in siedendem Wasser aufgelöset und krystallisirt und mit dieser Arbeit so lange fortgefahren, bis sie nicht nur ganz hellgrün erscheinen, sondern auch die rückständige Lauge diese Farbe zeigt und durch fortgesetztes Abdunsten in lauter solche rein hellgrüne Krystalle anschießt, welche in Hinsicht der Farbe durch abermahliges Krystallisiren keine Veränderung mehr erleiden.

Man kann diese sehr lästige Krystallisationsarbeit sehr abkürzen, wenn man eine Auswahl in den durch wiederhohlte Anschüsse erhaltenen Krystallen trifft, nur diejenigen, welche an Farbe nicht zu sehr verschieden sind, zusammen mischet und einer abermahligen Krystallisation unterwirft, auch eben so mit den rückständigen Laugen verfährt. Diese Maßregel ist bey Arbeiten im Großen, die ich vorzunehmen genöthiget bin, unentbehrlich. Man bewerkstelliget auf diese Art öfters durch neun Krystallisationsarbeiten eben so viel als man sonst nur durch zwey und dreyßig bewerkstelligen könnte.

Die nickelhaltige Kobalt-, oder wie man, je nachdem Kobalt oder Nickel die Oberhand hat, sagen will, kobalthaltige Nickelauflösung, deren Farbe aus einer Nüance von hellgrün und carmoisinroth bestehet, ist demnach durch das schwefelsaure Ammonium vermittelst der Krystallisation in eine reine hellgrüne und in eine carmoisinrothe oder in ein kobaltfreyes Nickelproduct und ein nickelfreyes Kobaltproduct zerlegt worden. Ehe wir in der Beschreibung der Darstellungsmethode des reinen Kobalts und Nickels weiter gehen, werfen wir einen kurzen Blick auf diese beyden Producte.

Das salinische Nickelproduct gehört nicht zu denjenigen Salzen, welche in sehr reichlicher Menge vom Wasser aufgelöset werden; man bedarf verhältnißmäßig immer mehr Wasser zu seiner Auflösung, je mehr es sich dem Zustande der absoluten Reinheit nähert, auch kann es zu denjenigen Salzen gerechnet werden, deren Fähigkeit sich im Wasser aufgelöset zu erhalten durch die Temperaturerhöhung überaus befördert und durch Erniedrigung derselben behindert wird, welches daher ein gutes Mittel darreicht, es von dem andern, nähmlich dem Kobaltproduct, das im Wasser weit leichter auflösbar ist, durch wiederhohlte Krystallisation ganz zu befreyen. Es ist dieses Nickelproduct eine wirkliche dreyfache neutrale Verbindung aus Nickel, Ammonium und Schwefelsäure, oder eine genaue Vereinigung von neutralem schwefelsauren Nickel mit neutralen schwefelsaurem Ammonium. Es scheint, wie aus den in der Folge noch anzuzeigenden Erscheinungen erhellet, ein bestimmtes quantitatives Verhältniß zwischen den beyden neutralen Verbindungen nothwendig zu seyn, wenn dieses dreyfache neutrale Salz entstehen soll: Der Grundkörper der Krystallisation ist ein Parallellepipedum, dessen Grundflächen ein etwas verschobenes Quadrat, die Seitenflächen aber ebenfalls verschobene Oblonga sind, denn ich habe, obwohl nur selten, einzelne dergleichen rautenförmige Tafeln von beynahe $\frac{2}{3}$ Zoll Länge oder Breite und $\frac{1}{6}$ Zoll Dicke erhalten. Allein durch die mannigfaltigen Abstumpfungen, Abschärfungen, Verschiebungen und Lagerungen einzelner Krystalle auf einander nach sehr verschiedenen Richtungen, ja selbst Durchsetzungen entstehen in den, ein sehr schönes Schauspiel gewährenden Krystallgruppen so viel Entstellun-

gen der Grundgestalt, daß sehr mannigfaltig gestaltete Polyedern zum Vorschein kommen und man selbst unregelmäßige Pyramiden sieht, welche nichts als Theile solcher Krystallen sind, die mit ihrer einen Spitze andere Krystallen vertical durchsetzt haben. Dieses ammoniumhaltige schwefelsaure Nickel wird durch kohlensaures Kali, obgleich nicht ganz vollständig, zerlegt und kohlensaures Nickel als Niederschlag, so wie schwefelsaures Kali erzeugt, welches letzte mit dem schwefelsauren Ammonium in der jederzeit auch während des Abdampfens grünlich erscheinenden Flüssigkeit vereinigt bleibt. Setzt man aber das Kali nur ein wenig überflüssig hinzu, so wird, wenn letzteres nicht ganz kohlensauer ist, ein Theil des Nickelkalkes alsbald von dem freywerdenden Ammonium aufgelöst und eine blaue Flüssigkeit erzeugt.

Man würde sich vergeblich bemühen, diese dreyfache Verbindung ohne irgend einen Zusatz bloß in einem dem Glühfeuer ausgesetzten irdenen Schmelztiegel zerlegen und auf diese Art das Nickel im kalkförmigen Zustande erhalten zu wollen; denn dieses Salz wird im Glühfeuer so äußerst dünnflüßig, daß es bisweilen die besten Porcellaintiegel schnell durchdringt und öfters, wie das Wasser durch ein Sieb läuft; hierbey nimmt ein Theil Schwefelsäure Gelegenheit, sich in Schwefel, desgleichen ein Theil Nickelkalk sich zu regulinischem Nickel, beyde auf Kosten der Subsistenz des Ammoniums zu reduciren, und bilden ein sehr leichtflüssiges, metallisch glänzendes und sprödes Gemische, welches nicht so leicht von Säure aufgelöset wird, als das reine Nickel selbst.

Das salinische Kobaltproduct ist weit leichter im

Wasser auflösbar, als jenes dreyfache Nickelsalz, und zwar um desto auflöslicher, jemehr es sich dem reinen Zustande nähert, da dem auch die Krystallen immer kleiner und röther ausfallen, deren eigentliche Figur ich noch nicht mit Gewißheit bestimmen kann. Die Krystallisation scheint durch mancherley Abstumpfungen und Zuschärfungen ebenfalls sehr verschieden auszufallen und der zum Grunde liegende Körper ein Würfel zu seyn. Dieses Salz ist zwar meistentheils auch ein dreyfaches, oder eine Verbindung von neutralem schwefelsauren Kobalt und schwefelsaurem Ammonium. Allein es ist zu bemerken, daß es bey Scheidungen des Nickels vom Kobalt sehr verschieden ausfällt. Hat man zu wenig schwefelsaures Ammonium angewendet, so schießt zwar das dreyfache Nickelsalz an, allein das rückständige Kobaltproduct bleibt nickelhaltig, man mag es so oft krystallisiren als man will; dahingegen enthält es wenig oder gar kein Ammonium in der Mischung. Ist aber das schwefelsaure Ammonium etwas überflüssig angewendet worden, so gehet letzteres mit dem schwefelsauren Kobalt eine genaue Vereinigung ein, welche durch kohlensaures Kali ebenfalls so wie jenes dreyfache Nickelsalz nicht ganz vollständig zerlegt, auch der Niederschlag durch Kaliüberschuß leicht wieder aufgelöst wird.

Hieraus ergiebt sich, daß das schwefelsaure Ammonium weit mehr Neigung habe, mit dem schwefelsauren Nickel als mit dem schwefelsauren Kobalt ein dreyfaches, neutrales Salz zu bilden.

5.

Ueber die Ursache der Verschiedenheit der Farbe, welche gewisse Platinsalze zeigen. Von dem Bürger H. V. Collet-Descotils.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Alle Chemiker, welche sich mit der Untersuchung der natürlichen Platina beschäftigt haben, wissen, daß dieses Mineral sich nur in der Salpetersalzsäure mit Leichtigkeit auflöse, und daß die Auflösung mit den Salzen mit ammonischer und kalischer Basis Niederschläge gebe, welche aus Salzsäure, Platinoxyd und dem angewandten Alkali bestehen. Die Farbe dieser Niederschläge wechselt vom Hellgelb bis zum dunkeln Braunroth; bisweilen nehmen sie einen grünlichen Schein an. Dieselben Schattirungen bemerkt man an dem dreyfachen Salze, welche das salzsaure Platin mit dem Natrum bildet.

Ehe ich ins Einzelne der Versuche gehe, die ich zur Erkenntniß der Beschaffenheit desjenigen Prinzips anstellte, welches diese Abänderlichkeit der Farbe veranlaßt, ist es

1) Aus dem Journal des Mines. Vendemiaire XII. No. 85. P. 46-63.

liches Ansehen; jedes Korn war gleichsam rostig. Weiter nach unten war diese Oxydation weniger sichtbar; derjenige Theil endlich, welcher den Boden der Retorte berührte, hatte seinen metallischen Glanz behalten, und die Körner trennten sich weit leichter.

Es schien mir aus diesem Versuch hervorzugehen, daß, während der Schwefel durch die im leeren Raum der Retorte enthaltene Luft in schweflichte Säure verwandelt wurde und das Eisen sich oxydirte, eine andere metallische Substanz sich im Zustande eines blauen Oxyds sublimirte, vielleicht mit Hülfe der schweflichten Säure oder auch eines Theils Salzsäure, die von der vorigen Behandlung mit den Platinakörnern verbunden geblieben seyn konnte. Um die Natur dieser Substanz kennen zu lernen, goß ich in die im Ballon enthaltene blaue Flüssigkeit Alkalien, welche darin einen blauen Niederschlag bewirkten. Die Schwefel- und Salzsäure veranlaßten darin in der Kälte keine Veränderung. Die Salpeter- und oxygenirte Salzsäure gaben ihr Anfangs eine Lilasschattirung und entfärbten sie zuletzt; wenigstens war die Farbe der Flüssigkeit unmerklich, was von der kleinen Menge, welche von jener Substanz darin enthalten war, herkommen konnte. Der Schwefelwasserstoff bewirkte in der Flüssigkeit keinen Niederschlag, das schwefelwasserstoffte Ammonium aber bildete einen graulichen Satz, den die Säuren leicht wieder blau machten und der in einem Uebermaß von schwefelwasserstofftem Ammonium auflöslich war.

Eine kleine Menge des blauen an dem Halse der Retorte befindlichen Sublimats wurde vor dem Löthrohr mit Borax erhitzt. Letzterer wurde dadurch auf keine Art ge-

färbt, und das Sublimat schien sich mit Leichtigkeit zu reduciren. Ein anderer Theil wurde für sich allein an der äußersten Flamme erhitzt und verschwand sehr schnell.

Ich schritt nächstdem zur Auflösung der Platina vermittelst der Salpetersalzsäure, nachdem ich vorher durch Salzsäure das Eisenoxyd fortgenommen hatte. Diese Säure löste zugleich eine gewisse, wiewohl sehr geringe Menge Platin auf, welches mit salzsaurem Ammonium einen schwachen gelben Niederschlag bewirkte.

Während der Auflösung bemerkt man ein schwarzes, glänzendes und leichtes Pulver, welches sich von den Platinakörnern abzusondern scheint. Wenn man aufmerksam ist, dieses Pulver in dem Maße, als es sich erzeugt, zu sammeln, so kann man ungefähr 0,03 des Gewichts der angewandten Platina davon erhalten. Läßt man es im Gegentheil in der Flüssigkeit, so löst es sich endlich großen Theils auf.

Zur Gewinnung des ammonischen Platinmuriats ließ ich die salpetersalzsaure Auflösung sich setzen und goß sie, wie sie vollkommen klar war, vorsichtig ab. Ich that hierauf eine gesättigte Auflösung des salzsauren Ammonium hinzu, welches einen gelben Niederschlag bewirkte; als keine Trübung weiter erfolgte, hielt ich mit dem Zugießen an. Nachdem der Niederschlag durch ein Filtrum abgesondert und so lange ausgewaschen worden, bis die ablaufende Flüssigkeit durch blausaures Kali nicht mehr grün gefärbt wurde, goß ich die Mutterlauge und das erste Aussüßwasser zusammen, um sie zu concentriren. Nachdem sie ungefähr bis auf ein Drittheil abgedampft waren, goß ich aufs Neue Salmiakauflösung hinein, und erhielt wiederum

eine Quantität des dreyfachen Salzes von dunkelrother Farbe. Wie ich auch zum dritten Mahl eben so verfuhr, erhielt ich nochmahls einen Niederschlag, der ausnehmend dunkelbraun war.

Diese letztern Quantitäten des dreyfachen Salzes wurden so lange ausgewaschen, bis sie weder Kupfer noch Eisen mehr enthielten.

Wenn man, anstatt die aufzulösende Platina auf ein Mahl in die Salpetersalzsäure zu schütten, sie theilweise zusetzt und auf jeden Zusatz von Platina die bereits gemachte Auflösung absondert: so bemerkt man, wenn man jede dieser Portionen der Auflösung mit Salmiak fällt, daß die Farbe des Salzes um so viel dunkler ist, je häufiger das schwarze Pulver in der Flüssigkeit war, aus welcher man es erhielt.

Behandelt man endlich das während der Auflösung der Platina gesammelte schwarze Pulver mit einem Königswasser, welches viel Salpetersäure enthält, so löst es sich, wiewohl schwierig, zum Theil auf und man erhält eine sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche einen Niederschlag giebt, dessen Farbe um so tiefer ist, je mehr man jenem Pulver durch das Auflösungsmittel zugesetzt hat.

Man kann, wie es mir scheint, aus dem eben Erzählten schon schließen, daß dieses Pulver die Substanz enthalte, welche die Platinsalze färbt, und zwar in weit größerem Verhältniß als die Platina selbst.

Um die Eigenschaften dieser Substanz kennen zu lehren, will ich die Versuche aus einander setzen, welche ich mit den dreyfachen Salzen anstellte. Die, welche ich allein gebrauchte, sind das ammonische und das natrische Platin-

muriat, das erstere wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, das letztere wegen seiner großen Auflöslichkeit.

Versuche mit dem ammonischen dreyfachen Salze.

Ich löste in gleichen Mengen Wassers gleiche Mengen des zuerst erhaltenen gelben und des dunkelrothen Salzes auf. Die Farbe der Auflösung des ersten war goldgelb, die des zweyten röthlich gelb, ein wenig ins Grüne spielend. Eine kleine Menge grünes schwefelsaures Eisen oder schweflichte Säure bewirkte, daß die zweyte Auflösung sogleich die Farbe der Auflösung des gelben Salzes annahm. Alkohol bewirkte in längerer Zeit dasselbe.

Es war natürlich, zu vermuthen, daß der höhere Grad der Oxydation des Platins in dem rothen Salze die einzige Ursache der Farbe desselben sey. Um sich ganz davon zu überzeugen, blieb nichts weiter übrig, als mit dem gelben Salze eine größere Menge Sauerstoff zu verbinden, wodurch, wäre der Sauerstoff die alleinige Ursache der Farbenverschiedenheiten, es roth werden müßte. Ich suchte diesen Erfolg durch die Salpetersäure und die oxygenirte Salzsäure zu bewirken.

Vermittelst der erstern erhielt ich wirklich bisweilen eine geringe Vermehrung der Farbe; zu anderer Zeit aber blieb sie das schönste Gelb. Im erstern Fall erhielt die Nüance gleich auf einmahl die höchste Intensität, zu welcher sie gelangen konnte, und ein sehr lange fortgesetztes Sieden machte sie nicht dunkler. Nie konnte ich auch durch dies Verfahren dahin gelangen, ein anderes als nur ein blasses Roth zu erhalten, wenn ich das durch die

erste Fällung der Platinauflösung erhaltene gelbe Salz anwandte.

Die oxygenirte Salzsäure wirkt auf das dreyfache Salz ganz anders. Sie zersetzt das Ammonium, dessen Bestandtheile zum Theil in Gasgestalt entweichen. Die Flüssigkeit enthält dann bloß noch salzsaures Platin. Wenn man nach Zersetzung des Ammonium noch fortfährt, oxygenirtsalzsaures Gas in die Auflösung treten zu lassen, so färbt sie sich nicht dunkler, und der Salmiak bewirkt nur ein gelbes Präcipitat.

Die Salpetersalzsäure bewirkt einen ähnlichen Erfolg wegen der oxygenirten Salzsäure, die sich in der Siedhitze daraus erzeugt, denn weder die Salpeter- noch die Salzsäure allein können das dreyfache Salz zersetzen.

Das rothe Salz, auf dieselbe Art behandelt, wird gleicher Weise zersetzt. Die Flüssigkeit ist ausserordentlich viel dunkler, als die aus dem gelben Salze erhaltene. Mit Salmiak erhält man daraus wieder ein ähnliches Präcipitat wie dasjenige, durch dessen Zersetzung sie entstanden war.

Ich werde fernerhin gelbes Muriat dasjenige nennen, welches von dem gelben, und rothes, welches von sehr gefärbtem Salze herrührt.

Zersetzt man durch gelinde Hitze gleich große Mengen des rothen und des gelben Salzes: so wiegt der Rückstand des erstern 0,44 des Gewichts des Salzes; der des gelben aber beträgt nur ungefähr 0,425. Uebrigens urtheilt man richtig, wenn man diese Verhältnisse von dem Grade der Trocknung der Salze abhängig glaubt und ich gebe sie auch nicht für

ganz

ganz gewiß aus; ich habe jedoch Grund zu glauben, daß sie sich nicht sehr von der Wahrheit entfernen.

Wenn man das aus dem gelben Salze reducirte Platin der Wirkung der Salpetersalzsäure aussetzt, so löst es sich gänzlich und mit überraschender Leichtigkeit auf; es ist auch keine sehr beträchtliche Menge Säure zur völligen Auflösung erforderlich. Das salzsaure Ammonium bringt in dieser Auflösung ein gelbes Präcipitat hervor.

Das aus dem rothen Salze wiederhergestellte Platin beträgt sich auf eine ganz verschiedene Art. Wie viel Salpetersalzsäure man auch anwenden möge, es bleibt immer ein Theil übrig, der sich durchaus nicht auflösen will. Dieser nimmt das Ansehen eines zarten schwarzen Pulvers an. Die Auflösung giebt mit dem Salmiak ein rothes Präcipitat, welches etwas weniger dunkel ist als dasjenige, aus welchem man das zur Auflösung verwandte Platin dargestellt hatte.

Das durch Reduction einer andern Quantität des rothen Salzes erhaltene Platin brachte ich in eine Porcellanröhre. An das eine Ende der Röhre lutirte ich eine kleine Retorte, welche überoxygenirtsalzsaures Kali enthielt, und an das andere paßte ich, ohne zu lutiren, einen Ballon, worin etwas Wasser befindlich war.

Wie die Röhre roth glühete, entwickelte ich durch Hitze den Sauerstoff des in der Retorte befindlichen Muriats. Nach Verlauf einiger Zeit sah ich den obern Theil des Endes der Röhre sich blau färben und späterhin auch den erhabensten Theil des Ballons von dieser Farbe überziehen. Als die Entwickelung des Sauerstoffs wegen Erschöpfung des ihn ausgebenden Materials bald aufgehört

pfung verjagt worden, die Krystallen einige Zeit durch der Luft ausgesetzt läßt, so nehmen sie einen grünlichen Schein an; werden sie dann in Wasser aufgelöst und oxygenirtsalzsaurer Kalk hinzugethan, so bildet sich ein dunkelblauer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen sich mit prächtiger blauer Farbe in Salzsäure auflöst. Durch Alkohol verliert diese Auflösung ihre Farbe, oxygenirtsalzsaurer Kalk aber giebt sie ihr wieder; sie nimmt aber einen Stich ins Grüne an.

Der Niederschlag scheint im Wasser etwas auflöslich zu seyn. Erhitzt man ihn mit Borax, so reducirt er sich, ohne den Fluß zu färben; das reducirte Metall hat ein schwammartiges Ansehen und schien mir durch keine Säure, selbst nicht durch Salpetersalzsäure merklich angegriffen zu werden.

Die von jener Substanz befreyte Platinauflösung gibt nachher mit dem salzsauren Ammonium ein beynahe gelbes Salz.

Wenn die Auflösung des natrischen Platinsalzes, anstatt neutral zu seyn, einen Ueberschuß von Säure hat, so entsteht auf den Zusatz von oxygenirtsalzsauren Kalk kein Niederschlag; die Flüssigkeit erhält aber beym Abdampfen eine prächtige grüne Farbe. Fället man das aufgelöste Platin in der Kälte mit Salmiak, so entsteht ein gelbes oder nur wenig röthliches Salz; durch Erhitzung aber löst letzteres sich wieder auf, und setzt sich nachher beym Erkalten mit dunkelrother Farbe ab. In diesem Falle bleibt die Flüssigkeit grün gefärbt; ist aber die färbende Substanz nicht überflüssig vorhanden, so geht die Farbe in Gelb über.

Bemerkungen über das gelbe und rothe Platinmuriat.

Das rothe Platinmuriat geht in gelbes über durch die Einwirkung der bey den dreyfachen Platinverbindungen bereits genannten desoxydirenden Mittel. Gießt man nachher in dieses beynahe entfärbte Muriat eine concentrirte Auflösung des salzsauren Ammonium, so ist der entstehende Niederschlag ziemlich blaßgelb; läßt man ihn aber mit Salpetersäure sieden, so nimmt er eine dunkelrothe Farbe an.

Gießt man in gleiche Mengen gelben und rothen Platinmuriats eine Auflösung des kohlensauren Natrum bis zur vollkommenen Auflösung des Platinoxyds, so bemerkt man an der alkalischen Auflösung des rothen Muriats eine weniger dunkle Farbe, als an der des gelben. Läßt man beyde Auflösungen der Luft ausgesetzt, so setzt die des rothen Muriats bald ziemlich viel einer grünen Substanz ab. Bey der des gelben Muriats läßt sich nichts Merkliches davon wahrnehmen, sofern der Niederschlag, den das Muriat mit Salmiak gab, durch Salpetersäure nicht roth wurde.

Die Niederschlagung in der alkalischen Auflösung des rothen Muriats wird ausgezeichnet beschleunigt, wenn man etwas oxygenirte Salzsäure hinzuthut. Es scheint, daß diese Fällung von der Einwirkung des Sauerstoffs herrühre, denn die übrigen Säuren bewirken sie nicht, und der Niederschlag, den man durch sie erhält, ist bloß Platinoxyd, welches sich aus dem kohlensauren Natrum, in dem Maße wie dieses sich mit der Säure verbindet, absondert.

Wenn man, anstatt in die natrische Auflösung oxygenirte Salzsäure zu gießen, sie auch nur schwach erhitzt, so scheidet sich die grüne Substanz beynahe augenblicklich aus. Stellt man diesen Versuch mit gelbem Muriat an, so setzt sich die kleine Menge der grünen Substanz, welche es enthalten kann, bald ab und die Flüssigkeit bleibt schön gelb zurück. Durch Abdampfen entsteht ein gelber Niederschlag, welcher, wenn man ihn in Salzsäure auflöst und nachher mit kohlensaurem Natrum übersättigt, keine grüne Substanz mehr ausgiebt, und mit den andern Alkalien Salze darstellt, die beständig gelb sind. — Die Auflösung des rothen Muriats im Gegentheil giebt einen reichlichen Niederschlag und die Flüssigkeit bleibt grün. Gießt man sie davon ab und läßt sie verdampfen, so erhält man ein braungelbes Präcipitat. In Salzsäure aufgelöst, giebt dieser noch ziemlich gefärbt Salze.

Ich mengte einen Theil jenes grünen Niederschlags mit gepülvertem verglastem Borax und ein wenig Oel. Dieses Gemenge gab mir, nachdem es 25 Minuten in einem doppelten Schmelztiegel einem heftigen Feuer ausgesetzt worden, ein gut geflossenes, weißes und brüchiges Metallkorn, welches nur mit Mühe von Salpetersalzsäure angegriffen wurde.

Die sehr schwache Auflösung, welche durch sie bewirkt wurde, hatte eine violette Farbe; zur Trockne abgedunstet wurde der Rückstand dunkelgrün, und Salzsäure löste ihn mit grüner Farbe auf.

Nachdem das übrige des Metallkorns gepülvert worden, griff die Salpetersalzsäure es leichter an. Die Flüssigkeit erhielt eine röthlich gelbe Farbe. Salmiak bewirkte

darin einen braunrothen Niederschlag, welches beweist, daß dieses Metallkorn noch Platin enthielt.

Ein anderer Theil des grünen Präcipitats wurde in Salzsäure aufgelöst; der Zusatz von schweflichter Säure und grünem schwefelsaurem Eisen bewirkte, daß die Farbe der Auflösung in Gelb überging; oxygenirtsalzsaurer Kalk gab ihr die grüne zurück.

Ein dritter Theil desselben Niederschlags wurde in einer kleinen Porcellainretorte einem starken Feuer ausgesetzt; es setzte sich im Halse ein schwarzblaues Sublimat an, in der Retorte war eine metallische Substanz zurück geblieben, welche von Salpetersalzsäure sehr schwer angegriffen wurde.

Endlich wurde eine Portion jenes Präcipitats in glühend schmelzenden und viel Sauerstoff entbindenden Salpeter getragen. Nachdem das Gemenge so lange im Feuer gelassen worden, bis sich nichts mehr entwickelte, wurde der salzige Rückstand in Wasser aufgelöst. Das Kali war gänzlich ungefärbt, und die Säuren bewirkten darin nicht die mindeste Veränderung. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde durch Säuren beynahe gar nicht mehr angegriffen, selbst nicht durch Salpetersalzsäure. — Dieser Versuch schließt die Gegenwart von Chrom und Molybdän aus.

Man kann fast alles in dem rothen Muriat enthaltene Platin ausscheiden, wenn man in die Auflösung etwas Alkohol gießt und diesem Gemisch trocknes kaustisches Natrum oder Kali zusetzt. Es entwickelt sich eine lebhafte Hitze und das Platin reducirt sich beynahe sogleich. Dieselbe Erscheinung zeigt auch das kohlensaure Kali und Natrum, wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt ist. In

diesem letztern Fall reducirt sich das Platin selbst im Kalten, nur gehören mehrere Tage dazu. Das solcher Gestalt wiederhergestellte und gut ausgewaschene Platin giebt dreyfache Verbindungen, die gelb, oder doch nur sehr wenig roth sind. Die von dem Platin abfiltrirte Flüssigkeit nimmt, wenn sie der Wärme ausgesetzt wird, eine Lilasfarbe an; durch langes Aussetzen an die Luft wird sie blau und zuletzt präcipitirt sich eine grüne Substanz, welche der durch kohlensaures Natrum erhaltenen ähnlich scheint. Oxygenirte Salzsäure beschleunigt diese Niederschlagung.

Auch vermittelst des Schwefelwasserstoffs kann das Platin aus dem rothen Muriat sehr rein ausgeschieden werden. Das Platin sondert sich als ein brauner Satz ab; die andere metallische Substanz bleibt fast gänzlich in der Auflösung. Man kann eine große Menge davon durch Ammonium niederschlagen. In dem einzigen Versuch, den ich auf diese Art anstellte, erlangte die ammonische Flüssigkeit durch den Zusatz von oxygenirter Salzsäure oder oxygenirtsalzsaurem Kalk eine schöne Rosenfarbe.

Der durch Ammonium gebildete Niederschlag war braun; er wurde mit kaustischem Kali im silbernen Tiegel behandelt. Das Alkali nahm eine grüne Farbe an; ich goß auf das Ganze Salzsäure, aber ohne einen Satz auflösen zu können, der beynahe demjenigen ähnlich war, welcher bey der Auflösung des aus dem rothen Salze reducirten Platins übrig bleibt. Auch durch Zusatz von Salpetersäure ging die Auflösung nicht merklicher vor sich. Ich sättigte hierauf die Flüssigkeit mit säuerlich kohlensaurem Kali, welches etwas Eisen ausschied. Die nachher zum Sieden erhitzte klare Flüssigkeit trübte sich nicht,

nahm aber eine bläuliche Farbe an. Diese Farbe wurde durch die Concentration sehr verstärkt, und sie blieb selbst bey dem zur Trockne abgedunsteten Salze. Eine kleine Menge Salpetersäure veränderte nun die Farbe in Dunkelroth.

Schluß.

Ich glaube, in dieser Notiz Thatsachen genug dargelegt zu haben, um zu beweisen:

1) Daß die rothen Platinsalze durch ein eigenthümliches in einem gewissen Grade oxydirtes Metall gefärbt sind.

2) Daß dieses Metall in den Säuren fast unauflöslich sey; daß es sich mit Platin verbunden auflöse; daß es durch Oxydation eine blaue in Grün übergehende Farbe annehme, und daß man es bisweilen von violetter Farbe erhalte; daß seine Oxyde, wenn sie mit Platin verbunden sind, in den Alkalien auflöslich seyen; daß sie aus der Auflösung in Säuren durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen werden; daß sie den Borax nicht färben, durch bloße Hitze zum Theil reducirt werden, zum Theil sich verflüchtigen; daß ein Strom von Sauerstoffgas diese Verflüchtigung begünstige, und daß er selbst mit Beyhülfe der Wärme hinreiche, um dies Metall zu oxydiren und es mit blauer Farbe zu sublimiren.

Diese Eigenschaften scheinen mir keinem der bekannten Metalle anzugehören und nöthigen mich, das Metall,

welches die Platinsalze roth färbt, als ein neues anzusehen. [3])

Ich glaube, daß der große Widerstand, welchen das bey der Auflösung der rohen Platina sich ausscheidende Pulver der Salpetersalzsäure entgegen setzt, von diesem fremden Metalle herkomme; welches sich darin gewisser Maßen angehäuft findet, wie die Kohle in der Eisenkohle, die sich bey Auflösung des Stahls in Säuren absondert. Ich spreche hier nicht von den andern Substanzen, welche dieses Pulver zusammensetzen, weil ich die über diesen Gegenstand angefangenen Versuche noch nicht beendigt habe.

3) Vergl. die Nachricht von Vauquelin in diesem Journal B. 1. S. 462, 463. Collet-Descotils ist der Entdekker dieses Metalls. Vauquelin und Fourcroy haben bey Vorlesung einer Abhandlung über denselben Gegenstand geäußert, daß sie von des Bürgers Descotils Entdeckung Kenntniß gehabt hätten und gestehen ihm daher die Ehre derselben zu. Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle. Vendemiaire 12. p. 317. G.

6.

Abhandlung über verschiedene Veränderungen, welche die salzsauren Quecksilberverbindungen durch die Einwirkung mehrerer Körper erleiden. Vom Bürger Boullay.

Im Auszuge übersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Ich hatte oft bemerkt, daß das ätzende salzsaure Quecksilber durch verschiedene Flüssigkeiten, mit denen es zum arzeneylichen Behuf gemischt wird, mehr oder weniger merkliche Veränderungen erleide, und hielt es für nützlich für die Heilkunst und für interessant für die Chemie, die Beschaffenheit dieser durch verschiedene Körper auf diese Substanz hervorgebrachten Veränderungen genau kennen zu lernen, zu welchem Behuf ich eine Reihe von Versuchen unternahm, von denen ich die vorzüglichsten hier erzählen werde.

Das ätzende salzsaure Quecksilber, dessen ich mich zu den verschiedenen Versuchen bedient habe, wurde auf folgende Art bereitet. Es wurde oxygenirtsalzsaures Gas in eine Flasche geleitet, die zu ¾ mit destillirtem Wasser, in

1) Aus Annales de Chimie, No. 131. Tome XLIV. P. 176.

welchem Quecksilberoxyd zertheilt erhalten wurde, gefüllt war. Nachdem das Oxyd vollkommen aufgelöst war, wurde die Flüssigkeit, bis sie hinlänglich concentrirt war, verdunstet, worauf sie durch Abkühlen schöne nadelförmige Krystallbündel von ätzendem salzsauren Quecksilber gab. Ich wählte dieses Verfahren, weil man dadurch jene Verbindung in der höchsten Reinheit erhält. Dasjenige, welches man im Handel bekommt, enthält immer etwa 0,01 mildes salzsaures Quecksilber, welches sich leicht abscheiden läßt, indem es sich nicht auflösen will.

Wirkung des Lichts.

1. Zehn Grammen des krystallisirten Salzes wurden auf einer Glaskapsel den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bey einer Temperatur, die sich zwischen 30 bis 40 der hundertheiligen Scale hielt. Die Krystalle fingen bald an zu efflorescirren; am Ende eines Monaths hatten sie eine schmutzig graue Farbe erlangt und ihre vorige regelmäßige Form verlohren. An ihrer Stelle waren kleine Krystallisationen entstanden, die an den Wänden der Kapsel aufkletterten und selbst auf der äußern Fläche sich verbreiteten. In diesem Zustande wurden sie in heißes destillirtes Wasser gebracht, welches sie zum Theil auflöste, aber einen graulichen pulverigen Rückstand ließ, der getrocknet 2 Grammen wog. Er war in kaltem wie in warmem Wasser, in Alkohol und in Essigsäure unauflöslich und machte ein Goldstück durch Reiben damit weiß. Die Auflösung enthielt Sublimat in dem Zustande, wie er zum Versuch genommen worden.

2. Eine gleiche Menge des Salzes wurde auf einer Schale in einem Schrank verschlossen und dadurch gegen das Licht geschützt; es efflorescirte bloß, und ließ bey der Auflösung nur so wenig Rückstand, daß er für Nichts zu achten war.

3. Zehn Grammen wurden in zehn Mahl so viel siedendem destillirten Wasser aufgelöst und die Auflösung in ein Glas gebracht, welches beynahe ganz davon angefüllt wurde, und worin sie durch Erkalten krystallisirte. In die Oeffnung des Glases wurde eine Weltersche Röhre luftdicht eingepaßt, die mit einer voll Wasser gefüllten Glocke in Verbindung stand. Diese Vorrichtung war eben so lange der Sonne ausgesetzt, als das Salz im ersten Versuch. Schon am ersten Tage wurde ein Theil der Krystallen durch die Sonnenwärme wieder aufgelöst, die übrigen nahmen ab und Gasblasen vertrieben einen Theil des Wassers aus der Glocke. Die Krystalle, welche nicht aufgelöst waren, verloren ihre Durchsichtigkeit und bedeckten sich mit Blasen, die bey der leichtesten Bewegung sich auf die Oberfläche erhoben. Die Flüssigkeit glich, durch die Loupe angesehen, zu der Zeit, wenn die Sonne sie erwärmte, einem Haufen von ausnehmend kleinen Bläschen. Ich prüfte verschiedene Mahl das unter die Glocke getretene Gas; es zeigte mir immer die Kennzeichen der atmosphärischen Luft. Ich beendigte endlich den Versuch, nahm den Apparat auseinander und ließ das, im obern Theil des Glases enthaltene Gas unter eine Glocke treten. Eine hineingebrachte angezündete Kerze brannte merklich lebhafter, doch nicht so hell, wie in reinem Sauerstoffgas. Lackmustinctur wurde von der im Glase befindlichen Flüssigkeit sehr

merklich geröthet. Die salzige Substanz wurde in destillirtem Wasser aufgelöst, und ließ dabey einen pulverigen Rückstand, welcher in Allem dem des ersten Versuchs ähnlich war.

4. Zur Vergleichung wurde dieselbe Vorrichtung an einem dunkeln Orte eben so lange stehen gelassen. Es fand keine Gasentbindung Statt, die Krystallen verloren nichts von ihrer ausnehmenden Weiße und lösten sich in der Wärme vollkommen wieder auf.

Diese Versuche zeigen eine sehr deutliche Wirkung von Seiten des Lichts auf das ätzende salzsaure Quecksilber, deren Resultat die Entziehung einer kleinen Menge Sauerstoff und Salzsäure und die Bildung von mildem salzsauren Quecksilber ist.

Wirkung der Kohle.

5. Zwey Theile Kohle, die durch Phosphor aus kohlensaurem Natrum geschieden war, wurden mit einem Theile ätzendem salzsauren Quecksilber gemengt und noch so viel Wasser zugesetzt, um eine beynahe feste Masse daraus zu bilden, die einen Monath durch an einem dunkeln und kühlen Orte sich selbst überlassen wurde. Man ließ hierauf über dieser Masse nach einander Wasser, Alkohol und Essigsäure sieden. Das ätzende salzsaure Quecksilber löste sich ganz im Wasser auf; die andern beyden Flüssigkeiten nahmen Nichts ein. Der getrocknete Rückstand gab bey der Erhitzung in einer Retorte Quecksilberkügelchen und Dämpfe von Salzsäure.

6. Stücke gut ausgebrannter, leichter Kohle wurden in eine Auflösung des ätzenden salzsauren Quecksilbers ge-

taucht und eben so lange, wie beym vorigen Versuch an die Seite gestellt. Die nachher herausgenommene und getrocknete Kohle fand sich mit einer weißen Efflorescenz bedeckt; sie wurde in destillirtem Wasser gewaschen, welches den Ueberzug ablöste, ohne ihn aufzulösen. Er setzte sich auf den Boden, war weiß und pulverigt und verhielt sich wie mildes salzsaures Quecksilber. Die zu dem Versuch angewandte Auflösung enthielt noch viel ätzendes salzsaures Quecksilber.

7. Ein Gemenge von zwey Theilen reiner Kohle und einem Theile ätzendem salzsauren Quecksilber wurde in eine Retorte gebracht, an die eine Vorlage lutirt war, welche mit einer voll Wasser gefüllten Flasche in Verbindung stand. Die Retorte wurde Stuffenweise in einem Reverberirofen erhitzt, bis sie zu schmelzen anfing. Die Producte waren: in dem obern Theil der Retorte eine kleine Menge ätzendes und mildes salzsaures Quecksilber; im Halse graues Quecksilberoxyd und Kügelchen von diesem Metall; in der Vorlage laufendes Quecksilber und Salzsäure, mit welcher letztern auch das in der Flasche befindliche Wasser etwas angeschwängert war.

Dieser Versuch ließ mich hoffen, durch die Kohle eine gänzliche Zersetzung des Salzes bewirken, und dadurch eine genaue Analyse desselben aufstellen zu können. Ich stellte dem gemäß folgenden Versuch an:

8. Zehn Grammen ätzendes salzsaures Quecksilber wurden mit doppelt so viel Kohle gut zusammen gerieben und so viel Wasser zugesetzt, um eine wohl verbundene Masse zu bilden, welche in kleinen Portionen in eine Porcellainretorte gethan wurde, die man nachher sehr gelinde

erhitzte, bis alles angewandte Wasser wieder erhalten worden war. Dieses Wasser zeigte sich bey der Untersuchung vollkommen rein; es wurde weder von Kalkwasser noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und hinterließ bey gelindem Verdunsten keinen Rückstand. Ich wechselte hierauf die Vorlagen; mit der an die Retorte lutirten verband ich eine Flasche mit drey Oeffnungen, die auf zwey Drittel mit einer Auflösung von krystallisirtem salpetersaurem Silber gefüllt war, und mit dieser setzte ich eine andere in Verbindung, die eine große Menge Kalkwasser enthielt; aus letzterer ging eine Leitungsröhre in den hydropneumatischen Apparat.

Dies vorbereitet gab ich langsames und lange anhaltendes Feuer, um die gegenseitige Anziehung des Sauerstoffs gegen die Kohle und der Salzsäure gegen den Wärmestoff zu begünstigen. Nach Beendigung des Versuchs fand ich im Retortenhalse und im ersten Recipienten 76 Decigrammen laufendes Quecksilber und zwey Decigrammen Quecksilberoxyd; in der ersten Flasche einen Satz von salzsaurem Silber, welches getrocknet 72 Decigrammen wog, worauf nach Bergmann 18 Decigrammen Salzsäure zu berechnen sind; in der letzten Flasche einen Absatz von kohlensaurem Kalk, der trocken zehn Decigrammen wog. Die Kohlensäure des letztern enthielt nicht allen Sauerstoff, der aus dem Salze entwickelt wurde, sondern ein Theil war gasförmig unter die Glocke des pneumatischen Apparats getreten. Beyde Mengen zusammen ließen sich auf drey bis vier Decigrammen schätzen.

Hiernach wären 100 ätzendes salzsaures Quecksilber zusammengesetzt aus:

Queck-

Quecksilber ungefähr 0,78
Salzsäure — — 0,18
Sauerstoff 3 bis 0,04

Ich gebe diese Verhältnisse weniger für eine genaue Analyse dieses Salzes als für einen Beweis der vollständigen Wiederherstellung des Quecksilbers aus den Quecksilbermuriaten; wiewohl sie auch offenbar darthun, daß der ätzende Sublimat mehr Metall und weniger Salzsäure enthalte, als Bergmann angiebt.

Diese Zersetzung des ätzenden salzsauren Quecksilbers durch Kohle scheint bisher nicht für möglich gehalten worden zu seyn; der Bürger Fourcroy bemerkt in seinem Système des connoissances chimiques: die Kohle hat keine Wirkung auf dieses Salz, weder in der Kälte noch in der Wärme.

Wirkung des Phosphors.

9. In eine kleine Glasretorte brachte ich 10 Grammen in der nöthigen Menge Wassers aufgelöstes ätzendes salzsaures Quecksilber, und that dazu 5 Grammen Phosphor, der sich zwey Finger hoch von der Flüssigkeit bedeckt fand. Die Retorte wurde, mit einer schicklichen Vorrichtung versehen, in ein Sandbad gelegt und erhitzt, bis die Hälfte der Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen war. Die Geräthschaft wurde dann aus einander genommen und das Destillat untersucht, welches sich wie reines Wasser verhielt. Der Rückstand wurde in ein Glas zur Untersuchung gegossen man fand eine schwärzliche, phosphoresciende und sehr entzündliche Substanz, die einen dem gekohlten Eisen ähnlichen Glanz hatte, beym Reiben einen

weißen Rauch von phosphorigter Säure entwickelte und in der man kleine Quecksilberkügelchen zerstreut bemerkte. Diese Substanz, die ungefähr zehn Grammen wog, wurde für Phosphorquecksilber gehalten mit Ueberschuß von Quecksilber, so wie es Pelletier durch die Wirkung des Phosphors auf das rothe Quecksilberoxyd erhielt.

Die über der Phosphorverbindung schwimmende Flüssigkeit war sehr klar und verrieth ein wenig Phosphorgehalt durch langsame Verbrennung; sie hatte einen sehr sauren Geschmack, aber keinen metallischen. Das Kalkwasser fällte daraus weiße sehr leichte Flocken, welche sich sogleich wieder auflösten, wenn man nicht eine sehr große Quantität desselben zusetzte. Sie enthielt gar kein Quecksilber mehr; das salpetersaure Silber zeigte die Gegenwart von häufiger Salzsäure an.

Der Bürger Fourcroy sagt in seinem Werke bloß, daß das ätzende salzsaure Quecksilber durch Phosphor zersetzt werde, aber weniger schnell als das salpetersaure Quecksilber, in welchem die Säure weniger fest mit der Basis verbunden sey. Da er jedoch nicht von den Resultaten dieses Versuchs spricht, die ich auch sonst nirgend angeführt gefunden habe, so mache ich sie bekannt, da der Versuch ein Mittel darbietet, sich das Phosphorquecksilber zu verschaffen.

Wirkung der Säuren.

10. Die Salpetersäure löst in der Wärme das ätzende salzsaure Quecksilber auf, und setzt es in der Kälte, ohne es zu verändern, unregelmäßig krystallisirt wieder ab. Schon

Bergmann hat dies angezeigt, der Bürger Fourcroy spricht aber von einer dabey Statt findenden Entbindung von oxygenirter Salzsäure, die ich bey mehrmahliger Wiederhohlung des Versuchs nicht bemerkt habe.

Wirkung der Salpetersäure auf das milde salzsaure Quecksilber.

11. Ich brachte in eine kleine Retorte 32 Grammen mildes salzsaures Quecksilber, 64 Grammen reine Salpetersäure von 36° und 16 Grammen destillirtes Wasser. Die Retorte wurde mit einer tubulirten, durch eine gebogene Röhre mit dem pneumatischen Apparat verbundenen Vorlage versehen, in einen Reverberirofen gelegt, und bis zum Sieden der Säure erhitzt. Bey dem ersten Aufsieden füllte sich die Vorlage und nachher auch der übrige Theil des Apparats mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure an, und zugleich ging in die Vorlage eine ganz weiße Flüssigkeit über; unter die Glocke des pneumatischen Apparats trat bloß die ausgedehnte Luft der Gefäße. Sobald als das Muriat vollständig aufgelöst war, unterbrach ich die Operation. Nach dem Erkalten enthielt die Retorte eine klare Flüssigkeit, die mit einer Salzhaut bedeckt war, welche beym Umschütteln zerbrach und auf eine beträchtliche Lage unregelmäßiger Krystalle, die sich gebildet hatten, niederfiel. Diese Krystalle waren reines ätzendes salzsaures Quecksilber.

Ich brachte den Apparat wieder in Ordnung und über ein gemäßigtes Feuer. Es entwichen keine nitröse Dämpfe mehr, die salzige Substanz in der Retorte wurde trocken, und es sublimirte sich hierauf im obern Theil derselben ein

sehr weißes Salz in schön nadelförmiger Form. Sobald als bey demselben Feuersgrade sich nichts mehr zu sublimiren schien, wurde das Feuer unterbrochen und nachher die Retorte mit Vorsicht zerschlagen. Sie enthielt im obern Theil und im Halse 3 Drachmen 68 Grains (ungefähr 15 Grammen) eines auflöslichen Salzes, welches alle Eigenschaften des reinsten ätzenden salzsauren Quecksilbers hatte; auf dem Boden lag eine sich ins Gelbe ziehende Substanz, 4½ Drachme (ungefähr 18 Grammen) an Gewicht. Diese wurde in Stücke zerbrochen in ein Medicinglas geschüttet und eine Stunde durch in einem Sandbade erhitzt, wobey sich rothe Dämpfe entwickelten. Beym Zerbrechen des Glases fand sich der Hals mit einer weißen, 18 Grains wiegenden Substanz überzogen, die für ätzendes salzsaures Quecksilber erkannt wurde, so daß also die ganze erhaltene Menge dieses 4 Drachmen 14 Grains (16 Grammen, 6 Decigrammen) betrug. Der Boden des Glases enthielt ungefähr 3½ Drachme prächtig rothes Quecksilberoxyd, die aus 4 Drachmen 18 Grains (16 Grammen, 8 bis 9 Decigrammen) trocknem salpetersauren Quecksilber entstanden waren.

Die Erfolge dieses Processes wird sich jeder leicht aus dem verschiedenen Grade der Oxydation des Quecksilbers und dem verschiedenen Säuregehalt in den beyden Quecksilbersalzen erklären können. Das milde muß nähmlich, um in ätzendes überzugehen, einen Theil seiner Basis absetzen und Sauerstoff aufnehmen. Letzteren theilte die Salpetersäure mit, so wie sie die erstere aufnahm.

12. Zu den im vorigen Versuche angewandten Substanzen setzte ich noch anderthalb Unzen reine Salzsäure

und leitete übrigens den Versuch wie vorher. Es entwickelten sich Anfangs oxygenirtsalzsaure und nachher eine sehr grosse Menge salpetrigsaurer Dämpfe; zuletzt sublimirten sich eine Unze, 50 Grains sehr schönes ätzendes salzsaures Quecksilber. Auf dem Boden der Retorte war nur ein Rückstand von wenigen Grains.

Dieser Versuch bestätigt die Vorstellung über den Vorgang bey dem vorigen und beyde beweisen auffallend die Wirkung der Salpetersäure auf das milde salzsaure Quecksilber und die Umänderung desselben in ätzendes, von welcher Fourcroy in seinem Werke bestimmt sagt, daß sie nicht Statt finde.

Wirkung verschiedener vegetabilischer Producte auf das ätzende salzsaure Quecksilber.

Das von Pflanzen destillirte Wasser entoxydirt dasselbe, und um so merklicher, je mehr Oeltheile es aufgelöst enthält. Es schlägt sich mildes Quecksilbermuriat nieder, welches mit etwas vegetabilischer Materie verbunden ist und die Wässer verlieren von ihrem Geruch.

Dieselbe Wirkung hat der Alkohol, sowohl wenn die Auflösung in gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, wobey er einen sehr merklichen Aethergeruch annimmt, als auch wenn er darüber verdunstet und darüber abgebrannt wird, in welchem letztern Falle zugleich ein weißer Rauch entsteht, der, in einem darüber gehaltenen hohlen Papierkegel gesammelt, salzig und auflöslich war.

Gummi und Zucker wirken in Auflösung nur wenig auf das ätzende Quecksilbermuriat; auf trocknem Wege sind die Erfolge aus denen der an sich dem Feuer ausgesetzten

vegetabilischen Substanz und den aus der Wirkung der Kohle auf das Muriat entstehenden zusammen gesetzt.

Die Pflanzenextracte zersetzen das ätzende Quecksilbermuriat vollständig, sowohl wenn die Auflösung derselben damit gekocht, als auch wenn sie mit dem Muriat digerirt werden; man erhält mildes Quecksilbermuriat. Auf trocknem Wege gilt das vom Zucker Gesagte. Eben so verhalten sich fette Oele, die dabey gebleicht werden, die Auflösungen ätherischer Oele, des Kamphers, und der Harze in Alkohol.

Schluß.

Es folgt aus den hier erzählten Versuchen:

1) Daß der Phosphor, die Kohle und alle Substanzen, die Kohlenstoff enthalten, bey hoher Temperatur das ätzende Quecksilbermuriat gänzlich zersetzen und in seine Bestandtheile auflösen.

2) Daß es durch die Einwirkung des Lichts, der Kohle bey niederer Temperatur, und verschiedener anderer oxydirbarer Substanzen, mehr oder weniger in mildes Quecksilbermuriat umgeändert werde, welche Umänderung um so viel vollständiger vor sich geht, wenn man Wärme dabey anwendet, die jedoch wahrscheinlich auch in der Kälte vollständig geschehen würde, wenn man größere Mengen der zersetzenden Substanz anwendete.

3) Daß das ätzende salzsaure Quecksilber in der Wärme von der Salpetersäure aufgelöst werde, ohne daß diese es verändere; daß aber durch die Auflösung des milden salzsauren Quecksilbers in dieser Säure durch Hülfe der Wärme ätzendes Quecksilbermuriat entstehe.

II. Litteratur; Correspondenz; Notizen.

1. Litteratur.

D. Neueste physisch-chemische Litteratur der Bataver.

Die Batavische Republik hatte einige Jahre hindurch zwey, der Physik und der Chemie gewidmete Zeitschriften, die Nieuwe Scheikundige Bibliotheek. und v. Werkhoven's Nieuwe Chemische en Physische Oefeningen. Beyde wurden im Jahr 1802 geschlossen, jene mit dem 12ten, oder des 3ten Bandes 4ten, und diese mit dem 10ten, oder des 2ten Bandes 5tem Stücke.

In Ansehung der medicinischen Chemie vertritt gegenwärtig das Geneeskundig Magazyn der Herren Luiscius, Ontyd, Macquelyn, und des im J. 1803 gestorbenen van Heekeren, dessen Anfang in das J. 1801 fällt, und wovon im J. 1803 2 Bände, jeder aus 3 St. bestehend, erschienen waren, die Stelle jener eingegangenen zwey Zeitschriften. So findet man in dem ersten Bande dieses Magazyn eine Analyse des menschlichen Urraths (übers. in Schmidt's Holl. Magaz. d. N. K.), und im 2ten zwey Abhandlungen von Sandberg, in deren einer er Versuche und Beobachtungen über die Verbindungen zusammenziehender Pflan-

zen mit weinsteinsauren Salzen; in der andern aber Versuche und Beobachtungen über die Verbindungen der peruvischen Rinde und zusammenziehender Pflanzen mit kochsalzsaurem und rothem Quecksilberoxyde, mittheilt. Andere chemische und pharmaceutische Aufsätze, z. B. einige über die Bereitung der mit oxygenirter Kochsalzsäure verbundenen Fette und Oele, haben ihren Platz in dem Konst en Letter-Bode gefunden.

Daß die physischen und chemischen Wissenschaften in der Bat. Rep. nicht vernachlässigt werden, beweisen nicht nur die, auf den Unterricht in denselben abzweckenden Lehranstalten, denen Männer vorstehen, die großen Theils als Schriftsteller rühmlich bekannt sind, und deren Schüler z. B. in Dissertationen Proben ihrer Kenntnisse in der Physik und Chemie darlegen, sondern auch diese und andere, in jene Fächer einschlagende Schriften selbst. So zählt auch die Bat. Rep. im Verhältnisse ihres Flächeninhalts und ihrer Bevölkerung, sicher eben so viele, wo nicht mehrere Apotheker, die mit den nöthigen chemischen Kenntnissen ausgerüstet sind, als Deutschland. Eine der erfreulichsten, hierher gehörigen Erscheinungen ist die, nun wirklich vollendete, und dem Staatsbewind im April 1803 zur Genehmigung übergebene Pharmacopoea Batava, deren Verfasser, die Herren Driessen und Brugmans in Groningen und Leyden, Brolik und Deiman in Amsterdam, und der, während der Arbeit gestorbene Ten Haaff in Rotterdam, denen die Regierung die Ausarbeitung eines, im ganzen Lande einzuführenden Apothekerbuchs aufgetragen hatte, sich dadurch ein bleibendes Verdienst um ihr Vaterland erworben haben. Ausser den, in den Schriften der gelehrten Gesellschaften erschienenen chemischen Abhandlungen, und außer den von Schmidt a. a. O. nahmhaft gemachten Schriften und Dissertationen vom J. 1802 sind, unsers Wissens, im J. 1803 nur folgende zwey chemische Schriften in der Bat. Rep. herausgekommen (denn die Natuur-Scheikundige Verhandelingen von Deiman, Troostwyk, Lauwerenburgh und Brolik haben seit des 3ten Stücks 3ter Verhandeling von 1802 keine Fortsetzung erhalten:

1) W. Henry Chemie, voor beginnende Lief-

hebbers etc. Uit het Engelsch, naar de tweede oorsprongelyke uitgave vertaald, en met de Aanmerkingen van den Heer I. B. Trommsdorff vermeerderd, uitgegeeven door A. Ypey, M. D. Amsterdam, by v. Vliet. gr. 8. 1 Fl. 18 Stüb. holl.

2) A. F. L. Dörffurt, de Kina in deszelfs Geschiedenis, Zooten, Vervalschingen, Eigenschappen, en Scheikundig Onderzoek der samenstellende deelen. Uit het Hoogduitsch vertaald, en met een Byvoegzel vermeerderd door B. Tiehoel, Apotheker te Groningen. Groningen, by Oomkens. gr. 8. 8 Stüb. holl.

A. Deutsche.

1) Ideen zu einer Philosophie der Natur, als Einleitung in das Studium dieser Wissenschaft. Erster Theil. Von I. W. I. Schelling, Dr. der Philosophie etc. Zweyte, durchaus verbesserte, und mit berichtigenden Zusätzen vermehrte Auflage. Landshut, Krüll. 1803.

2) Chemisches Handwörterbuch, nach den neuesten Entdeckungen entworfen von Dr. D. L. Bourguet. Fortgesetzt von Dr. I. B. Richter. Vierter Band, Berlin, Schüppel. Conf. No. 17. B. 1. H. 3. S. 323.

3) Die Chemie im Felde der Erfahrung; auch unter dem Titel: Systematisches Handbuch der gesammten Chemie zur Erleichterung des Selbststudiums dieser Wissenschaft. Von D. J. B. Trommsdorff ꝛc. Sechster Band. Angewandte Chemie. Erfurt, Hennings, 1804. Conf. No. 27. B. 1. H. 3. S. 324, welches der 5te Band dieses Werks ist.

4) Der Zitterstoff (Electroyen) und seine Wirkungen in der Natur. Entdeckt von Carl Smidt, M. D. — Coram, quem quaeritis, adsum. Virg. — Breslau, 1803. Auf Kosten des Verfassers.

In Hinsicht des zweyten Bandes von „Steffen's Beyträgen zur innern Naturgeschichte der Erde", der schon vor längerer Zeit angekündigt worden, und dessen Erscheinung gewiß Alle, die sich für Naturforschung interessiren; mit Verlangen erwartet haben, hat die Craazische Buchhandlung in Freyberg bekannt gemacht, daß nur Krankheit und die Veränderung der bürgerlichen Verhältnisse des Herrn Verfassers die Zögerung veranlaßt haben. Er ist also hoffentlich bald zu erwarten.

Von No. 11. der franz. Litteratur (B. 1. H. 4. S. 454) wollte Herr Prof. Wurzer in Bonn eine Uebersetzung veranstalten. Er hat sich aber von derselben seitdem losgesagt, und jetzt ist Herr Dr. Schmidt in Neuwied (Herausgeber des Holländischen Magazins für die Naturkunde) damit beschäftiget.

2. Correspondenz.

Erfurt, den 29. Dez. 1803.

— Man hat behauptet, es sey nicht möglich ein völlig kohlensäurefreyes Kali darzustellen, was aber keines Weges gegründet ist. Ich habe ohnlängst ein reines halbkohlensaures Kali aus verbranntem Weinstein in reinem Wasser aufgelöst, zum Kochen erhitzt, und auf das sorgfältigste mit reinem gebrannten Kalk (aus gereinigten Austernschaalen) versetzt. Es trat allerdings ein Punct ein, wo die filtrirte Flüssigkeit weder mit Säuren brauste, noch das Kalkwasser trübte, noch durch Kleesäure getrübt wurde; also weder Kohlensäure noch überschüssigen Kalk enthielt: aber dieser Punct ist schwer zu treffen.

Schon Hildebrandt bemerkte, daß das reine Kali das Gold aus seiner Auflösung in Salpetersalzsäure nicht sogleich niederschlug; um dieses näher zu untersuchen, löste ich eine Drachme reines Gold in diesem Auflösungsmittel

auf, und tröpfelte eine so eben bereitete reine, noch völlig heiße Aetzlauge hinein, nachdem die Auflösung ohngefähr mit 20 Theilen destillirtem Wasser verdünnt worden war. Es erfolgte nicht der geringste Niederschlag, selbst dann nicht, als das Kali überschüssig war. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit dunkel, und nach Verlauf einer halben Stunde trübe. Sie wurde nun ruhig stehen gelassen, worauf sich ein schwarzer, ins Rothe sich ziehender Niederschlag absetzte, der durchs Filtrum abgeschieden sehr wenig am Gewichte betrug. Aus der übrigen Flüssigkeit schied sich in einem Zeitraume von 6 Wochen doch immer noch eine geringe Menge ab. Die sehr gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun in einer Porcellainschaale bis auf wenig Flüssigkeit verdunstet, wobey sich ein schmutzig gelbgrünes Pulver absetzte, das im Filtrum gesammelt ausgewaschen und getrocknet wurde. Die übrige Flüssigkeit enthielt dennoch Gold aufgelößt, das sie aber bey einem Zusatz von Salzsäure, und Versetzung mit grünem schwefelsaurem Eisen in metallischer Gestalt fallen ließ. — Da die Goldauflösung, welche mit der Aetzlauge versetzt war, an einem Orte gestanden hatte, wo sich kein Ammonium entwickelte, so vermuthete ich nichts weniger, als daß der Niederschlag, welcher die oben erwähnte Farbe besaß, Knallgold sey, wie ich jedoch bald zu meinem großen Schrecken erfuhr. Ich brachte nähmlich den ganzen Niederschlag in ein gläsernes, mit der pneumatischen Geräthschaft verbundenes Gefäß, um die elastischen Flüssigkeiten, die sich entbinden würden, aufzusammeln, und erhitzte es gelinde. Es mochte kaum die Temperatur des siedenden Wassers erlangt haben, als die Geräthschaft mit der gräßlichsten Explosion in unendliche Splitter zertrümmert wurde. Die Wände erbebten, und wir glaubten das Gehör verlohren zu haben; doch wurde zum Glück niemand beschädiget, obgleich die Umherstehenden, so wie ich, Gesicht und Hände voller Glassplitter hatten. —

Schon Bergmann erzählt, daß ein nicht knallender Goldniederschlag oft durch die Länge der Zeit zum Knallgold werde, und ich glaubte diese Erscheinung davon abzuleiten, daß das Goldoxyd Ammonium aus der Atmosphäre anziehe, in der es sich befinde (s. m. syst. Handb. der Chemie Th. IV. §. 2516). Beynahe aber vermuthe ich, daß das

Goldoxyd einen Theil des Kali in Ammonium verwandele, (denn es ist mir sehr wahrscheinlich, daß das Kali und Ammonium einerley Grundmischung haben, ob es zur Zeit freylich weder durch Van-Mons noch Anderer Versuche erwiesen ist). Die Sache verdient allerdings eine weitere Untersuchung. Mehrere Versuche, die ich mit dem Golde angestellt habe, und deren ausführlichere Beschreibung ich auf eine andere Zeit versparen muß, bestimmen mich Herrn Doctor Richter beyzupflichten, der die Existenz eines reinen Goldoxydes läugnet. —

Noch kenne ich kein Mittel, das Nickel völlig rein vom Kobalt abzusondern; selbst der Scheidungsweg, welchen Hermbstädt vorgeschlagen hat, und von dem sich eine kurze Notiz in den Annales de Chimie Tome XXII. p. 108 befindet, hat mir nicht gelingen wollen, wenn der Nickelgehalt des Kobalts gering war. Vielleicht daß dieser Weg anwendbarer ist, wenn eine größere Menge Nickel mit dem Kobalt verbunden ist, — Auch habe ich mich überzeugt, daß das Kobalt noch 6-10 Proc. Nickel enthalten kann, und doch die Eigenschaften besitzt, die wir dem reinen Kobalt bis jetzt zugeschrieben haben. Ich wünschte sehr, daß Hermbstädt seine Methode ausführlicher mittheilen möchte; vielleicht sind einige Vorsichtigkeitsregeln zu beobachten, die mir nicht bekannt sind.

Nach Richters Methode läßt sich allerdings eine reine Gallussäure darstellen, wenn man den höchst trocknen Galläpfelauszug mit absolutem Alkohol digerirt. Die Arbeit ist mir aber sehr oft mißlungen, weil es ungemein schwer ist, ein höchst trocknes Gallusextract darzustellen; ein halb Procent Wasser verdirbt alles. Außerdem aber scheint auch in den Galläpfeln oft der Grund des Mißlingens der Arbeit zu liegen; ich habe aus einer sehr guten Sorte Galläpfel durch den besten absoluten Alkohol nur eine extractförmige Substanz [1]), aber keine Säure in weißen Krystallen scheiden können, obgleich die Galläpfel durch Sublimation Säure gaben. Die Gallussäure wird immer eine sehr kostspielige Säure bleiben.

1) So ist es mehreren Chemikern gegangen. G.

Ich weiß es nicht, ob Ihnen Bucholz schon seine Analyse des sogenannten Stangensteins mitgetheilt hat? Ich hatte dieselbe Analyse in der Arbeit, aber noch nicht beendiget, als mir Bucholz die Nachricht ertheilte, daß er Flußsäure darin gefunden habe. Ich habe mich davon überzeugt. Schon als ich das Fossil mit Aetzlauge im silbernen Tiegel behandelte, überraschte mich eine Erscheinung: ich fand, daß der silberne Tiegel während dem Glühen außerordentlich angegriffen, und auf seiner innern Fläche ganz rauh wurde.

Unlängst bereitete ich in meinen Vorlesungen das braune Bleyoxyd; die Eigenschaften desselben, welchen die französischen Chemiker davon angegeben haben, sind alle gegründet, nur muß man, wenn die Versuche gelingen sollen, das erhaltene Oxyd durchaus gut mit Wasser auswaschen, und recht austrocknen. Die Entzündung mit dem Schwefel gelingt aber nur dann, wenn man wenig Schwefel mit wenigstens dem vierfachen Gewichte des braunen Oxydes zusammen reibt. Sie erfolgt ohne Explosion. Phosphor entzündet sich mit diesem Oxyde fast bey der Berührung durch das gelindeste Drücken, ganz ohne Knall.

Ich weiß es noch nicht, was der Grund ist, daß die Bereitung des Bertholletschen Knallsilbers so oft mißlingt, ich verfahre ein Mahl wie das andere Mahl mit gleicher Genauigkeit, mit einerley reinen Ingredienzen; das eine Mahl erhalte ich ein sehr wirksames treffliches Präparat, das andere Mahl ist es nichts weniger als Knallsilber. Worin mag das wohl liegen?

Ich vermuthe, daß es verschiedene Salzäther giebt; der Aether, welchen man vermittelst des Libavschen Geistes und Alkohol erhält, ist gewiß von dem verschieden, den Herr Basse aus salzsaurem Gas und Alkohol bereitet; der letztere bildet bey dem Verbrennen Salzsäure (v. Crells Annalen 1801. B. 1. S. 368.) — der erstere keine Spur. Alle Theorien, die Bildung des Aethers betreffend, sind noch unbefriedigend.

Trommsdorff.

3. Notizen.

1. Bemerkung über den in Spanien aus der Luft gefallenen Samen.

Aus einem Schreiben des Herrn Professor von Jacquin in Wien an Herrn D. M. R. Klaproth, vom 27. Dec. 1803.

— Im zweyten Hefte des neuen allgemeinen Journals der Chemie ist die Nachricht von einem in Spanien aus der Luft gefallenen Samen eingerückt. Eine ähnliche Erscheinung unter ähnlichen meteorischen Umständen, hat diesen Sommer sich in Ober-Oesterreich ereignet. Allein eine genaue Untersuchung dieses angeblich vom Himmel gefallenen Korns, hat bald gelehrt, daß es Knollen vom kleinen Schöllkraut (Ranunculus Ficaria) waren, welche durch Regengüsse losgeschwemmt und auf niedriger liegende Wiesen und Felder gebracht worden sind. Alle in der zuerst erwähnten Nachricht angeführten Umstände machen es höchst wahrscheinlich, daß jener unbekannte Same ebenfalls Knollen, ja sogar selbst vom nähmlichen Ranunculus gewesen sind. Uebrigens ist diese Erscheinung nicht ganz neu, sondern hat sich schon mehrere Mahle in Ober-Oesterreich und andern Gegenden zugetragen; daher auch das kleine Schöllkraut den Nahmen Erdgerste erhalten hat. —

2. Preisfrage der Ackerbaugesellschaft des Seine-Departements [1]).

Die Gesellschaft hatte im Jahr 7 eine Preisfrage über „die Wirkungsart des Düngers überhaupt und

1) Ausgezogen aus dem Programm der Gesellschaft in Millins Magazin encyclopédique. No. 10. Vendem. 11. p. 238-242.

„nach Verschiedenheit des Bodens und der „Pflanzen, dessen Zubereitung und Gebrauch" (man sehe Scherer's allgemeines Journal der Chemie, Band 6. S. 502) aufgegeben.

Keine der eingegangenen Beantwortungen hat die aufgegebenen Fragen vollständig beantwortet, besonders die erstere nicht: „wie wirkt der Dünger überhaupt?" und doch, von der Beantwortung dieser großen Frage hängt die Beantwortung aller übrigen ab. Um sie aufzulösen, kam es nicht darauf an, bloß von seiner gewöhnlichen Wirkung zu sprechen, sondern es war durch Versuche darzuthun: wie er zur Ernährung der Pflanzen beytrage, und welche Substanzen es folglich sind, von denen die Pflanzen sich ernähren.

Die mehresten Concurrenten stellen bloß theoretische Ansichten auf, ohne sie Thatsachen anzureihen, oder neue Versuche anzustellen; fast Alle haben die alten, seit Jahrhunderten wiederhohlten Sätze von Salzen, Oelen u. s. w. angeführt, von denen sie doch wohl voraussetzen durften, daß sie der Societät bekannt seyn würden; sie scheinen die neuern Entdeckungen über die Analyse der Luft, des Wassers u. s. w. nicht zu kennen, auf welche sich doch eine Auflösung jener Fragen gründen muß. Die Societät ruft daher die neuern Arbeiten von Ingenhouß, Senebier, Kirwan, Hassenfratz u. s. w. ins Gedächtniß zurück und verweiset auf eine Schrift, welche der Bürger Maurice zu Genf herausgegeben hat, die eine Sammlung der Verhandlungen über den Dünger enthält, und aus welcher diejenigen, so sich mit diesem Gegenstande beschäftigen wollen, sich unterrichten können, was ihnen zu thun übrig ist.

Jene Frage über die Ernährung der Pflanzen, ohne deren Auflösung man sich von der Wirkung des Düngers keine Rechnung geben kann, ist ohne Zweifel sehr verwickelt, denn sie setzt die Kenntniß des Einflusses des Bodens, des Wassers und der Atmosphäre auf die Vegetation voraus, so wie die Kenntniß des Vermögens des vegetabilischen Lebens in Hervorbringung der verschiedenen Substanzen, welche man aus den Pflanzen dargestellt hat. Aber auch noch nie haben die Wissenschaften so viele Materialien dargeboten, um durch Versuche so nützliche Wahrheiten aufklären zu können.

Diese Gründe haben die Gesellschaft veranlaßt, jene Preisfrage aufs Neue aufzugeben, und zugleich den Preis auf 3000 Franken zu erhöhen.

Die Gesellschaft behält sich vor, denjenigen Verfassern, welche sich nur mit einem Theil der Hauptfrage, jedoch auf eine fruchtbare Art, beschäftigt haben werden, eine Aufmunterungsmedaille zu bewilligen.

Die Abhandlungen müssen postfrey vor dem 30. Messidor, J. 12, an den Secretär der Gesellschaft (Silvestre) eingesandt werden.

Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie.

Ersten Jahrganges

Achtes Heft.

Zweyten Bandes zweytes Heft.

I. Abhandlungen.

7.

Chemische Untersuchung des Dolomits. Vom Obermedicinalrath Klaproth.

Erster Abschnitt.

Dolomit vom St. Gotthard.

Die gegenwärtig unter dem Namen Dolomit begriffene Steinart betrachtete man sonst als eine bloße Abänderung des feinkörnigen Kalksteins, bis Dolomieu, nach einer nähern Beobachtung, auf deren vom gewöhnlichen Kalkstein abweichendes Verhalten aufmerksam machte.

Der zur nachstehenden Untersuchung ausgewählte Dolomit, von Campo longo am St. Gotthard, ist von weißer Farbe; bricht derb; ist inwendig glänzend; hat blättrigen Bruch, der durch den splittrigen in den unebenen übergeht; die abgesonderten Stücke sind feinkörnig; er ist an den Kanten durchscheinend;

halbhart; spröde; leicht zerbröcklich; fühlt sich rauh und mager an, und ist nicht sonderlich schwer.

Er ist in seiner ganzen Masse mit sehr kleinen farbelosen Glimmerschuppen durchwachsen, und streifenweise mit sehr dünnen Lagen von apfelgrünen Talkblättchen durchzogen.

Auf Kohlen gestreut, phosphorescirt er nicht merklich.

Durchs Glühen gehet die weiße Farbe in Isabellgelb über, und die eingesprengten Glimmerblättchen fallen dann deutlicher ins Auge.

Eine vom Herrn Saussure dem Jüngern bekannt gemachte Analyse dieses Dolomits giebt dessen Bestandtheile folgender Maßen an:

Kalkerde = = = =	44,29
Thonerde = = = =	5,86
Talkerde = = = =	1,40
Eisenoxyd = = = =	0,74
Kohlensäure = = = =	46,00
Verlust	1,71
	100.

Auf diese Analyse sich gründend, hat Herr Haüy in dem, dem Dolomit bestimmten Abschnitte ihn unter dem Nahmen Chaux carbonatée aluminifère aufgeführt. [1])

Gegen die Richtigkeit dieser Analyse hat bereits Herr Tennant einigen Zweifel geäußert. [2]) Diesen Zweifel habe ich durch eigene Erfahrung bestätigt gefunden; da

1) Traité de Mineralogie, Tome II. p. 173.
2) Scherer's Allgem. Journ. der Ch. B. 5. S. 427.

aus nachstehender Untersuchung hervorgehet, daß dieses Fossil ein weit größeres Verhältniß an Talkerde, hingegen nicht die mindeste Spur von Thonerde enthält.

Der Dolomit findet demnach künftig seine Stelle im Mineralsysteme, in der Abtheilung der talkerdigen Kalksteinarten, wohin der Bitterspath und Miemit gehöret.

a) Der zu den Versuchen angewendete Dolomit wurde von solchen Stellen genommen, die frey von Talkstreifen waren. Um auch zuvor das Verhältniß der Menge der damit verwachsenen Glimmerblättchen zu erfahren, wurden die ausgewählten Stücke zusammen gerieben, eine abgewogene Menge davon wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöset, und das Gewicht des rückständigen Glimmers bemerkt.

Nach Maßgabe dieses vorläufigen Versuchs wurden 213 Gran des zerriebenen Dolomits in ein abgewogenes Cylinderglas, das die zur Auflösung erforderliche Menge Salpetersäure enthielt, getragen. Der Angriff geschahe im Kalten, wie bey allen talkerdigen Kalksteinarten, langsam und träge, und es stiegen nur einzelne kleine Luftbläschen auf. Nach mehreren Stunden war alles Auflösliche aufgelöset, und der durch die entwichene Kohlensäure verursachte Gewichtsverlust bestand in 94 Gran. Die zurückgebliebenen Glimmerblättchen wogen 13 Gran.

b) Die wasserhelle Auflösung wurde mit ätzendem Ammonium bis zu einiger Uebersättigung versetzt. Der dadurch entstandene braune Niederschlag wurde gesammelt, ausgesüßt, und, um ihn auf Thonerde zu prüfen, in flüssigem ätzenden Kali kochend digerirt. Die durchs Filtrum wieder abgesonderte Kalilauge wurde mit Salzsäure neu-

tralisirt und mit kohlensaurem Kali versetzt. Es hatte aber nicht die mindeste Fällung oder Trübung Statt; zur Anzeige einer gänzlichen Abwesenheit der Thonerde.

c) Der wieder abgesüßte braune Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöset, und die verdünnte Auflösung kalt mit kohlensaurem Kali versetzt. Der dadurch bewirkte Niederschlag wog geglühet 1 Gran und bestand in Eisenoxyd. Die davon rückständige Flüssigkeit gab in kochender Digestion noch einen Niederschlag, der geglühet ebenfalls einen Gran wog. Mit Salpetersäure gekocht, sonderte sich daraus ½ Gran braunes Manganesiumoxyd ab, und aus der farbenlosen Flüssigkeit ließ sich, nach Sättigung mit kohlensaurem Kali, in der Wärme noch ein geringer Theil Talkerde sammeln.

d) Die mit Ammonium übersetzte salpetersaure Auflösung wurde mit Salpetersäure neutralisirt, und mit aufgelöstem Kleesalze versetzt, bis davon weiter kein Niederschlag erfolgte. Die dadurch erhaltene kleesaure Kalkerde wurde, nachdem sie ausgelaugt und getrocknet worden, scharf ausgeglühet, hierauf in Salpetersäure aufgelöset, und kochend mit kohlensaurem Kali gefällt. Die ausgesüßte und getrocknete kohlensaure Kalkerde wog 101 Gran.

e) Die übrige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali kochend gefällt, und gab, mit Inbegriff der in c) gesammelten geringen Menge, 96 Gran ausgesüßten, und in der Wärme ausgetrockneten Niederschlag. Mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöset und zur Krystallisation befördert, sonderte sich schwefelsaure Kalkerde ab, am Gewicht 5 Gr. Die davon befreyete Auflösung schoß gänzlich zu Bittersalz an. Da nun jene 5 Gran schwefelsaure Kalkerde 3 Gra-

nen kohlensaurer Kalkerde gleich sind, so kommen nach deren Abzug 93 Gran kohlensaure Talkerde in Rechnung.

Es betragen demnach die erhaltenen Bestandtheile dieses Dolomits vom St. Gotthard, nach Befreyung von dem eingemengten Glimmer, im Hundert

kohlensaure Kalkerde	d)	50,50	52
	e)	1,50	
kohlensaure Talkerde	e)	= =	46,50
Eisenoxyd = = =	e)	= =	0,50
Manganesiumoxyd	c)	= =	0,25
		Verlust	0,75
			100.

Der Gehalt an Kohlensäure, welche 47 Gewichtstheile im Hundert dieses Dolomits beträgt, übersteigt das Verhältniß, das jede der beyden Erden, welche die Hauptbestandtheile dieses Fossils ausmachen, einzeln für sich geben.

Nach meinen Erfahrungen, enthält der kohlensaure Kalk, sowohl der natürliche als künstlich bereitete: 55 Erde und 45 Kohlensäure; die auf dem gewöhnlichen Wege künstlich bereitete Talkerde: 46 Erde, 37 Kohlensäure und 17 Wasser. [3])

Nach diesen Sätzen würde die Summe der Kohlensäure in jenen 52 Gran Kalkerde und 46½ Gran Talkerde,

3) Dieses Verhältniß hat keinen Bezug auf die gewöhnliche officielle Magnesia, als welche, nach einer Mittelzahl, nur 40 Erde und 33 Kohlensäure, dagegen 27 Wasser zu enthalten pflegt.

nur 40½ Gran betragen; wirklich aber enthält dieser Dolomit 47 Procent Kohlensäure, also 8½ Procent mehr, als die Berechnung nach obigen Sätzen erwarten läßt. Dieses läßt auf eine vollständigere Sättigung der in der Mischung des Dolomits enthaltenen Talkerde mit der Kohlensäure schließen; wogegen denn der Wassergehalt geringer ist, als in der gewöhnlichen, künstlich bereiteten Erde, wie ich dieses Umstandes bereits bey Gelegenheit meiner Analyse des stänglichen Bitterspaths mit mehrerem erwähnt habe [4]). Wahrscheinlich ist auch hierin der Grund von der Erscheinung zu suchen, daß die Auflösung des Dolomits, wie aller übrigen talkerdigen Kalkarten, in Säuren, im Kalten träge, desto lebhafter aber in der Wärme erfolgt.

Zweyter Abschnitt.

Dolomit aus den Apenninen.

In der Gebirgsmasse der Apenninen, welche aus einem mehr oder weniger dunkelaschgrauen, dichten, sehr feinsplittrigen Kalkstein besteht, kommt eine blättrig-körnige Steinart vor, welche neben der Kalkerde zugleich auch Talkerde, und zwar in einem solchen Verhältnisse enthält, daß sie als eine Abänderung des Dolomits zu betrachten ist; — wenn man nähmlich diesen Nahmen in

4) Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper, 3. B. S. 301 / 303.

chemisch-oryctognostischer Hinsicht auf diejenigen Substanzen ausdehnt, welche obige Mischung enthalten.

Dieser Dolomit ist zum Theil dem Verwittern unterworfen. Bey Castelamare findet man ihn in völlig lose Körner von der Größe eines gröblichen Sandes, von ziemlich erkennbarer rhomboidalischer Gestalt, zerfallen. Dieses Zerfallen ist zugleich mit merklicher Verbleichung der Farbe verknüpft.

Auf Kohlen oder heißes Eisen gestreut, phosphoreseirt er mit röthlichem Lichte.

A. Zerfallener Dolomit.

a) Nach Maßgabe eines vorläufigen Versuchs wurden 202 Gran des in lose Körner zerfallenen Dolomits mit einer abgewogenen Menge Salpetersäure kalt übergossen. Die Auflösung erfolgte nur langsam und unter mäßigem Aufbrausen. Der Gewichtsverlust betrug 92 Gran. Die filtrirte Auflösung hatte einen leichten, schmutzig-braunen Rückstand von 2 Gran hinterlassen. Durchs Glühen ging dieser ins Röthliche über. Mit Phosphorsalz auf der Kohle versucht, löste er sich nur unvollständig auf, und theilte der Glasperle eine trübe hellgrüne Farbe mit. Es schien dieser Rückstand von Theils bituminösen, Theils asbestartigen Theilchen herzurühren.

b) Die Auflösung wurde mit ätzendem Ammonium übersetzt, wovon aber nur eine kaum bemerkbare Trübung erfolgte, die durch einen geringen Eisengehalt des Fossils verursacht wurde. Sie wurde hierauf kochend durch kohlensaures Kali gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach geschehener Aussüßung mit verdünnter Schwefelsäure

vollständig gesättigt, die Mischung eingedickt, der trockene Rückstand scharf geglühet, und hierauf mit kaltem Wasser nach und nach ausgelaugt. Die erhaltene Flüssigkeit zum Krystallisiren abgedampft, schoß zu Bittersalz an, bey dessen Wiederauflösung sich schwefelsaure Kalkerde in zarten Nadeln absetzte. Nach deren Absonderung wurde die Auflösung durch kohlensaures Kali kochend zersetzt, und gab 81 Gran ausgesüßte und in der Wärme getrocknete kohlensaure Talkerde.

c) Die Zersetzung der vom Bittersalze befreyeten schwefelsauren Kalkerde wurde durch kochende Digestion mit dem doppelten Gewichte von kohlensaurem Natrum und Wasser bewirkt. Die ausgesüßte und in der Wärme getrocknete kohlensaure Kalkerde wog 118 Gran.

Hundert Theile dieses zerfallenen Dolomits haben also als Bestandtheile gegeben:

Kohlensaure Kalkerde	=	59,
Kohlensaure Talkerde	=	40,50
Verlust		0,50
		100.

Der bey der vorhergehenden Analyse bemerkte Umstand, daß die Talkerde in der natürlichen Mischung des Dolomits ein größeres Verhältniß an Kohlensäure enthalte, als sie an sich behält, wenn sie auf gewöhnlichem Wege künstlich bereitet wird, findet sich hier abermahls bestättigt; da 100 Gran dieses Dolomits 46 Gran Kohlensäure gegeben haben, welches $4\frac{1}{2}$ Gran mehr ist, als die Rechnung an giebt.

B. Derber Dolomit.

101 Gran des derben, grauen, krumm- und feinkörnig-blättrigen oder schuppigen Dolomits von den Apenninen, wurde zerrieben, und auf vorgedachte Art mit Salpetersäure aufgelöset. Die entwichene Kohlensäure betrug 46 Gran. Die Auflösung ließ auf dem Filtrum einen, dem vorigen ähnlichen, schlammigen Rückstand. Die durchs Abdampfen neutralisirte Auflösung wurde in eine dazu erforderliche reichliche Menge frischbereiteten und klaren Kalkwassers gegossen. Es entstand ein häufiger, in lockern Flocken sich senkender Niederschlag, welcher aufs Filtrum gesammelt wurde. Nach dem Abtrocknen wurde das Filtrum nebst seinem Inhalte im Platintiegel ausgeglühet; die geglühete Erde in Schwefelsäure aufgelöset, und nach dem Filtriren durch kohlensaures Natrum kochend gefällt. Der ausgesüßte und getrocknete Niederschlag wog 35 Gran, und bestand in kohlensaurer Talkerde.

Das hierdurch angezeigte Verhältniß der Bestandtheile ist demnach

kohlensaure Kalkerde	=	65
kohlensaure Talkerde	=	35
		100.

Nach diesem Verhältnisse der Bestandtheile beträgt die gefundene Menge der Kohlensäure gegen 4 Procent mehr, als nach der Berechnung zu erwarten wäre.

° ° °

Der dichte feinsplittrige Kalkstein der Apenninen, in welchem bey Castelamare der eben gedachte

Kohlensaure Kalkerde (mit Einschluß des geringen Eisengehalts	a) 48,50	52,50	
	b) 4		
Kohlensaure Talkerde . .	b) = =	48	
		100,50.	

Es hatten also beyderley verschiedene Processe ein sehr übereinstimmendes Resultat gegeben. Die Menge der gefundenen Kohlensäure übertraf die nach der Berechnung zu erwartende um $6\frac{1}{2}$ Procent.

Vierter Abschnitt.

Antiker Dolomit.

Daß zu den älteren Werken der Bildhauerkunst nicht überall Parischer Marmor, oder andere, diesem ähnliche körnig-blättrige, Kalksteinarten seyen angewendet worden, davon giebt nachstehende Untersuchung eines Bruchstücks von einem antiken Kunstwerke einen Beweis, indem daraus hervorgehet, daß die Masse desselben aus Dolomit bestehe.

Dieser Dolomit übertrifft den Parischen Marmor an Reinheit der Farbe, als welche auf den frischen Bruchflächen fast schneeweiß erscheint. Sein Gefüge ist schuppig-blättrig; auch scheint er fester und härter zu seyn, als der Parische Marmor.

Man hält dafür, daß die Heimath dieses schönen Dolomits Tenedos sey.

a) 100

a) 100 Gran desselben wurden fein gerieben, und in einem abgewogenen Glase, in welchem 10 Drachmen Salpetersäure enthalten waren, aufgelöset. Die Auflösung erfolgte im Kalten langsam, und nur unter sehr mäßigem Aufbrausen. Nach Beendigung derselben erschien die Auflösung völlig klar und wasserhell. Der Gewichtsverlust betrug 47¼ Gran.

b) Die Auflösung wurde mit ätzendem Ammonium versetzt; wovon aber keine bemerkbare Trübung erfolgte. Sie wurde nunmehr kochend durch kohlensaures Kali gefällt. Der gesammelte und ausgesüßte Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die Mischung abgeraucht, die trockene Masse im Platintiegel scharf ausgeglühet, und kalt mit Wasser nach und nach ausgelaugt. Die filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren befördert, gab Talkerde, welche wieder aufgelöset, und nach Absonderung eines sich noch angefundenen geringen Theils schwefelsaurer Kalkerde, kochend durch kohlensaures Natrum zersetzt, 48 Gran ausgesüßte und heiß ausgetrocknete kohlensaure Talkerde gab.

c) Die Zersetzung der schwefelsauren Kalkerde wurde durch Kochen derselben mit einer reichlichen Auflösung des kohlensauren Natrum in Wasser bewirkt. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wog, nach dem Aussüßen und Trocknen, 51½ Gran.

Hundert Theile dieses antiken Dolomits haben also gegeben:

Kohlensaure Kalkerde = = =	51,50
Kohlensaure Talkerde = = =	48,
	99,50.

Da nun diese Untersuchung lehrt, daß die Alten, außer dem eigentlichen Marmor, auch von dieser, zum Dolomit gehörenden, schönen Steinart Gebrauch gemacht haben, so würde es für die Geschichte der bildenden Kunst nicht unwichtig seyn, zu erfahren: ob, und welche von den vollendeten Meisterwerken, welche den Nahmen eines Praxiteles u. a. unsterblich machen, aus diesem Dolomit bestehen; — als wozu die Prüfung mittelst ein Paar Tropfen Salpetersäure vorläufig schon hinreichend seyn könnte; — und ob nicht solche den nachtheiligen Einwirkungen der Zeit und der Elemente einen mehreren Widerstand zu leisten vermogt haben, als der Marmor.

* * *

Endlich stelle ich den Gebirgsforschern anheim, ob die Benennung Dolomit, nach den Resultaten vorstehender Untersuchungen, in der Geognosie noch brauchbar bleiben; oder wie dieselbe nach den Principien der Geognosie zu fixiren seyn mögte, da dem Ansehen nach, die Steinart von Castelamare sowohl, als auch die der Kärnthenschen Alpen, von einer weit jüngern Epoche der Entstehung zu seyn scheint, als die von Campo longo: worüber indessen Beobachtungen an Ort und Stelle genauer entscheiden müssen.

8.

Chemische Zergliederung der arsenikſauren Kupfer- und Eiſenerze. Von Richard Chenevix.

Ueberſetzt 1) vom Prof. Wolff in Berlin.

Diejenigen Scheidekünſtler, welche ſich um die Unterſuchung der arsenikſauren Kupfer- und Eiſenerze verdient gemacht haben, ſind Klaproth, Prouſt und Vauquelin; der Graf Bournon hat eine ſehr genaue Beſchreibung der äußern Kennzeichen, vorzüglich aber der Kryſtallengeſtalt dieſer Erze geliefert. Der freye Zutritt, den die Herren Karl Greville und John St. Aubin zu ihren Sammlungen geſtatteten, und die leichte Verbindung mit den Fundorten dieſer Erze, waren die Hauptvortheile, welche den Grafen Bournon und mich in Stand ſetzten, die mineralogiſchen und chemiſchen Unterſuchungen anzuſtellen, welche in den Abhandlungen, die wir der Königl. Societät überreicht haben, enthalten ſind.

Nachdem der Graf Bournon die Claſſification dieſer Erze in mineralogiſcher Rückſicht beendigt hatte, ſo gab er mir Proben von jeder Art, um ſie chemiſch zu analy-

1) Aus dem Philosophical Magazine von Alexander Tilloch. No. 46. 47. 48.

siren. Diese waren willkührlich bezeichnet, um jedes Vorurtheil zu entfernen, und erst, nachdem ich meine Arbeit beendigt hatte, verglichen wir unsere beyderseitigen Beobachtungen. Hätte ich vorläufig die Anordnungen gekannt, die er, den Grundsätzen der Krystallographie Folge, unter ihnen getroffen hatte, so wäre ich besorgt gewesen, daß eine vorgefaßte Meynung mich das hätte finden lassen, was ich zu finden wünschte. Jetzt kann ich mi aber mit der größten Zuversicht dem Vergnügen überlassen, welches aus dem Zusammentreffen zweyer verschiedener Wege, denselben Gegenstand zu bestimmen, entspringt — ein Zusammentreffen, welches von der Zuverläßigkeit der äußern Kennzeichen herrührt, die, wenn sie auch fein sind, doch von dem bemerkt werden können, der die Natur aufmerksam beobachtet.

Ich werde nur diejenigen allgemeinen Verfahrungsarten anführen, welche ich nach mehreren Versuchen als die vorzüglichern befunden habe. Wurden die gepülverten arseniksauren Kupfererze in einem Platintiegel geglühet, so entwich das Krystallisationswasser in kurzer Zeit. Da aber ein zu heftiger Feuersgrad einen Theil der Arsenikſäure verflüchtigte, so war es gerathener, um das Krystallisationswasser auszutreiben, einen mehr gemäßigten, aber länger anhaltenden Feuersgrad anzuwenden.

Nachdem durch genaues Wiegen der Gewichtsverlust bestimmt worden, so wurden die, ihres Krystallisationswassers beraubten, Erze in Essigsäure, oder noch besser, in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und in die Auflösung salpetersaures Bley geschüttet. Durch eine doppelte Wahlanziehung wurde salpetersaures Kupfer und arsenik-

ſaures Bley gebildet; war aber mehr Salpeterſäure angewendet worden, als genau zur Auflöſung des arſenikſauren Kupfers erforderlich war, ſo fiel eher kein Niederſchlag, als bis die Flüſſigkeit verdunſtet wurde. Wurde das Verdunſten zu weit getrieben, ſo entwich ein Theil der in dem auflöslichen ſalpeterſauren Kupfer enthaltenen Säure, und es wurde das beynahe unauflösliche ſalpeterſaure Kupfer, deſſen Prouſt zuerſt Erwähnung thut [1]), gebildet. Um beyden Uebelſtänden zu begegnen, wurde unmittelbar vorher, ehe die Flüſſigkeit ganz verdunſtet war, und lange nachdem der Niederſchlag ſich gezeigt hatte, Alkohol zugeſetzt. In wenigen Minuten fiel alles arſenikſaure Bley zu Boden, das ſalpeterſaure Kupfer hingegen blieb aufgelöſt. Der Niederſchlag wurde von der Flüſſigkeit durchs Filtrum geſchieden, die mit Weingeiſt verſetzte Flüſſigkeit der Deſtillation unterworfen, und aus dem ſalpeterſauren Kupfer das Oxyd durch Kochen der Auflöſung mit Kali oder Natrum ausgeſchieden.

Bey dem Zuſatze von Alkohol, der dazu dient, um die freye Säure unwirkſam zu machen, findet weder der Einwurf ſtatt, den man gegen das Verdunſten, noch der, den man gegen den Zuſatz eines Alkali machen könnte. Er kann ſich nur mit der freyen Säure verbinden, und ein Ueberſchuß von Alkohol kann keinen Einfluß auf die metalliſchen Salze haben.

Ich habe dem Bley vor allen ſalzfähigen Grundlagen, um die Arſenikſäure damit zu verbinden und ihre Menge in einer Zuſammenſetzung zu beſtimmen, darum den Vor-

1) Annales de Chimie, Vol. XXXII. p. 26.

zug gegeben, weil ich gefunden habe, daß arsenikſaure Kalkerde, so wie überhaupt jedes arsenikſaure Salz mit erdiger Baſis, beynahe eben so auflöslich im Waſſer sey, als schwefelsaure Kalkerde. Das Verhältniß der Beſtandtheile im arsenikſauren Bley läßt ſich auch ohne große Schwierigkeit beſtimmen, und wenige Verſuche, die zu dieſem Ende angeſtellt wurden, gaben hinreichend genaue Reſultate.

Vor allen Dingen mußte ausgemittelt werden, wie viel Arsenikſäure eine beſtimmte Menge metalliſchen Arsenik liefern könne, ich fand, daß ich vergebens nach einem genauern Reſultate ſtrebte, als dasjenige iſt, welches Proust erhalten hatte, mithin nahm ich daſſelbe an. Nach ihm enthalten 133 weißes Arsenikoxyd, und 153 Theile Arsenikſäure, beyde 100 Theile metalliſches Arsenik, das übrige iſt Sauerſtoff. Aber 100 Theile metalliſches Arsenik, die durch Salpeterſäure in Säure verwandelt, durch ein Alkali neutraliſirt und durch ſalpeterſaures Bley gefällt wurden, gaben 463 Theile arsenikſaures Bley, folglich enthalten 100 Theile arsenikſaures Bley 33 und einen Bruch Arsenikſäure. Auf der andern Seite überzeugten mich eigene Verſuche, daß Bley, welches in Salpeterſäure aufgelöſt, und durch arsenikſaures Ammonium gefällt wurde, in 100 Theilen 63 Theile Bleyoxyde enthalte, und daß vier Theile verflüchtigt wurden. Mithin beſtehen 100 Theile arsenikſaures Bley aus:

Arsenikſäure = = = = =	33
Bleyoxyde = = = = =	63
Waſſer = = = = = =	4
	100.

Dieſe Beſtimmungen wurden mehrere Mahl wiederhohlt, und der Unterſchied in den Reſultaten betrug niemahls ein Procent. Ein anderes Verfahren, arſenikſaure Kupfererze zu analyſiren, welches vielleicht kürzer und noch genauer iſt, iſt folgendes.

Nachdem die in den Erzen befindliche Menge Waſſer beſtimmt worden, ſo kann der Rückſtand mit einem der beyden feuerbeſtändigen Alkalien behandelt werden. Dieſe werden ſich mit der Säure verbinden und das braune, eigentliche wahre Kupferoxyd in demſelben Zuſtande, in welchem es ſich im Erze befindet, zurück laſſen. Die alkaliſche Flüſſigkeit kann eben ſo, wie oben gelehrt wurde, neutraliſirt, und das Verhältniß der Beſtandtheile auf dieſelbe Art beſtimmt werden.

Unterſuchung der verſchiedenen Arten der arſenikſauren Kupfererze.

No. I. Dritte Art des Grafen von Bournon[3]).

Hundert Theile des Erzes wurden einer ſchwachen Rothglühhitze ausgeſetzt; ſie verloren nichts von ihrem Gewichte. In ſchwacher Salpeterſäure aufgelöſt, durch ſalpeterſaures Bley zerſetzt, durch Abdunſten und einen Zuſatz von Alkohol gefällt, ließen ſie ein weißes Pulver zurück, welches gehörig ausgeſüßt und getrocknet, 121 wog: Dieſe 121 Theile arſenikſaures Bley enthalten 39,7 Arſe-

3) Dieſe Art des arſenikſauren Kupfers iſt in ſpitzen Octaedern kryſtalliſirt.

niksäure. Das salpetersaure Kupfer wurde mit Kali gekocht und hinterließ einen Niederschlag, der 60 wog. Folglich sind die Bestandtheile dieser Varietät:

Kupferoxyd = = = =	60
Arsenikſäure = = = =	39,7
	99,7.

No. II. Vierte Art des Grafen von Bournon[4]).

Hundert Theile wurden einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, sie verloren 16. Der Rückstand wurde eben so, wie bey der vorhergehenden Art behandelt, und folgendes Verhältniß der Bestandtheile gefunden:

Kupferoxyd = = = =	54
Arsenikſäure = = = =	30
Wasser = = = = =	16
	100.

No. III. Zweyte Varietät der dritten Art [5]).

Hundert Theile, die einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt wurden, verloren 18 Procent Krystallisationswasser. Die übrigen 82 Theile hinterließen, mit Kali gekocht, einen schwärzlich braunen Rückstand, der 51 wog, und durch verschiedene Reagentien geprüft, sich wie reines Kupferoxyd verhielt. Sowohl die überstehende als diejenige Flüssigkeit, deren man sich zum Ausſüßen bedient hatte, gaben, neutralisirt und verdunstet, mit salpetersaurem Blei einen Niederschlag, der 88 wog und nach dem oben ange-

4) Diese Art kommt in triedrischen Prismen vor.

5) Haarförmig von unbestimmter Gestalt.

gebenen Verhältniß der Beſtandtheile des arſenikſauren Bleyes, 29 Theile Arſenikſäure angab. Das Verhältniß der Beſtandtheile in hundert Theilen dieſer Varietät iſt folgendes:

Kupferoxyd = = = =	51
Arſenikſäure = = = =	29
Waſſer = = = = =	18
	98.

No. IV. Fünfte Varietät der dritten Art [6]).

Dieſe gab nach einer oder der andern der im Vorhergehenden beſchriebenen Verfahrungsarten analyſirt, folgendes Verhältniß der Beſtandtheile:

Kupferoxyd = = = =	50
Arſenikſäure = = = =	29
Waſſer = = = = =	21
	100.

No. V. Zweyte Art, nach der Claſſification des Grafen von Bournon [7])

Dieſes iſt die Art, welche der erhaltenen Beſchreibung zu Folge, Vauquelin analyſirt hat. In dem an mich gerichteten Briefe (vom 30. Auguſt 1798) theilt er mir zwar die drey erhaltenen Reſultate, allein nicht das Ver-

6) Dieſe Art nennt Graf Bournon hematitiformis, weil ſie in Rückſicht ihrer faſerigen Textur einigen Arten des Blutſteins, oder dem Holzzinne ähnelt.

7) In ſechsſeitigen Blättern mit geneigten Seiten.

fahren bey seiner Analyse mit. Nach ihm enthalten 100 Theile dieses Fossils:

Kupferoxyd = = = =	59
Arsenikſäure = = = =	41
	100.

Ehe ich diese Nachricht erhielt, hatte ich das Verhältniß der Bestandtheile in diesem Fossil folgender Maßen bestimmt:

Kupferoxyd = = = =	58
Arsenikſäure = = = =	21
Wasser = = = = =	21
	100.

Die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate vermogte mich, die Analyse mit der größten Sorgfalt und Genauigkeit zu wiederhohlen, denn ich glaubte, von einem so großen Meister in der Kunst abzuweichen, sey eben so viel, als sich von der Wahrheit entfernen; allein stets erhielt ich 21 Theile Wasser und 21 Theile Arsenikſäure.

Die in die Augen fallende Verschiedenheit muß daher von dem Zustande abhängen, in dem Vauquelin seine Säure erhielt; oder vielleicht bestimmte er die Menge derselben mit Inbegriff des Wassers. In letzterem Falle würde ich so glücklich seyn, mit ihm bis auf ein Procent zu stimmen. Ein größerer Grad der Genauigkeit ist, wie jeder, der mit chemischen Analysen bekannt ist, einräumen muß, nicht zu erreichen.

No. VI. Erſte Art nach der Klaſſification des Grafen von Bournon [8]).

Hundert Theile dieſes Erzes verloren in einer ſchwachen Rothglühhitze mehr als irgend eine der vorhergehenden Arten, nähmlich 35 Procent. Die, der im Vorhergehenden beſchriebenen ähnliche Behandlung, gab 49 Kupferoxyd, und nur 14 Theile Arſenikſäure. Der Verſuch wurde mit ſolchen Antheilen des Erzes wiederhohlt, die nicht geglühet worden waren, allein ich fand nie mehr als 14 Procent Säure. Dieſes arſenikſaure Kupfer enthält im Hundert:

Kupferoxyd = = = =	49
Arſenikſäure = = = =	14
Waſſer = = = = =	35
	98.

No. VII. Gelbes faſeriges Kupfererz. (Yellow hematic copper ore.) [9])

Hundert Theile dieſes Erzes wurden mit verdünnter Salpeterſäure gekocht, ſie hinterließen einen gelblich weißen Rückſtand, der 17 Procent wog. Dieſer wurde einem Feuersgrade ausgeſetzt, welcher ſtark genug war, den Schwefel zu verflüchtigen; es blieben 5 Procent zurück, welche Kieſelerde waren. Die Flüſſigkeit, welche vom Rückſtande durchs Filtrum geſchieden worden, wurde auf

8) In ſtumpfen Octaedern kryſtalliſirt.

9) Dieſe und die folgende Art ſind die Gangarten, auf welchen die arſenikſauren Kupfer- und Eiſenerze gewöhnlich angetroffen werden; die erſte Art iſt ein Kupferkies, die andere Kupferglas von grauer Farbe.

verschiedene Metalle, vorzüglich aber auf Arsenik geprüft, es ergaben sich aber nur Anzeigen von Kupfer und Eisen. Beym Zugießen von Ammonium fiel ein häufiger Niederschlag. Durch ein Uebermaß von Ammonium wurde das Kupfer wieder aufgelöst. Nachdem das Auflösungsmittel verflüchtigt und das schon niedergefallene Eisenoxyd durchs Filtrum abgeschieden worden, wurde der Rückstand mit Kali gekocht. Die Bestandtheile waren folgende:

Schwefel = = = = = = =	12
Kieselerde = = = = = = =	5
Kupfer, das, wie ich vermuthete, sich in diesem Erze in metall. Zustande befindet	30
Eisenoxyd = = = = = = =	53
	100.

Die Gründe, welche mich bestimmen anzunehmen, daß die Metalle sich in diesem Fossil in dem angegebenen Zustande befinden, sind folgende:

1) Das Gewicht der erhaltenen Bestandtheile zeigte dieses an, denn ich hatte immer einen Gewichtsüberschuß, wenn ich nicht von dem Gewicht der erhaltenen Resultate so viel abzog, als sich mit 30 Theilen Kupfer Sauerstoff verbinden konnte.
2) Entwickelte sich eine beträchtliche Menge Salpetergas.
3) Das Fossil wird nicht vom Magnet gezogen.
4) Der größere Theil des Eisens (allein kein Theil des Kupfers) wird von der Salzsäure aufgelöset, und bildet grünes salzsaures Eisen, ohne daß Entwickelung von Wasserstoffgas Statt findet.

No. VIII. Grau Kupferglas.

Zwiſchen dieſem und dem vorhergehenden finden mannigfaltige Zwiſchenzuſtände ſtatt, ſie ſind aber nicht füglich Gegenſtände für die chemiſche Analyſis, indem ſie bloß Miſchungen in verſchiedenen Verhältniſſen aus beyden Arten ſind. Der Mineralog kann bey ihnen als intereſſanten Gegenſtänden für das Studium der Naturgegenſtände verweilen; für den Chemiker ſind ſie hingegen unbefriedigend.

Das graue Kupferglas gehört, wenn es rein iſt, zu den reichhaltigſten ſchwefelhaltigen Kupfererzen (cupreous-pyrites), und man kann im Großen aus ihm das Metall durch die leichteſten Verfahrungsarten erhalten. Hundert Theile dieſes Erzes ließen bey ihrer Auflöſung in verdünnter Salpeterſäure 12 Procent Rückſtand, der Schwefel war. Ammonium, das im Uebermaß der ſalpeterſauren Auflöſung zugeſetzt wurde, löſte den Niederſchlag bis auf 4 Theile auf; dieſe 4 Theile waren Eiſen. Aus der Auflöſung in Ammonium wurden durch Verdunſten und Kochen mit Kali 105 Theile ſchwarzes Kupferoxyd, gleich 84 Theilen metalliſchen Kupfers, erhalten. Die Beſtandtheile dieſes Erzes in 100 Theilen ſind mithin folgende:

Schwefel = = = = =	12
Kupfer = = = = = =	84
Eiſen = = = = = =	4
	100.

Ungeachtet bey den im Vorhergehenden befindlichen Angaben nur einer einzigen Analyſe Erwähnung geſchieht, ſo muß man ſich doch keines Weges einbilden, daß man ſich hiemit begnügt habe. Kein einziges der angeführten

Resultate wurde aufgenommen, wenn es sich nicht durch erneuerte Analysen bewährte; und die zum Erweis dienenden Versuche wurden durch verschiedene Prüfungsmittel und mannigfaltige chemische Reagentien auf so mannigfaltige Art, als es irgend in meiner Gewalt stand, abgeändert.

Was die Farbe verschiedener Arten des arsenikfauren Kupfers betrifft, so läßt sich darüber aus chemischen Principien leicht eine Erklärung geben. Der Irrthum, welcher so lange obwaltete, daß das blaue Oxyd das eigentlich wahre Kupferoxyd sey, ist von Proust glücklich widerlegt worden [10]). Er hat dargethan, daß es eine eigenthümliche Substanz sey, (der er den unpaßlichen Nahmen: Kupfer-Hydrat gegeben) [11]).

Nach seinen und meinen eigenen Versuchen bin ich geneigt zu behaupten, daß wir bis jetzt durch Kunst kein reines Kupfersalz dargestellt haben. Untersucht man z. B. schwefelsaures Kupfer, so findet man, daß es in blauen Krystallen anschießt, eine bekannte Menge Krystallisationswasser und diejenige Substanz enthält, die wir sonst Oxyd nannten. Dieses Oxyd hält aber stets einen Antheil Wasser mit sich vereinigt; entzieht man ihm dieses, so nimmt es eine sehr dunkelbraune Farbe an, und verändert seine Natur und chemischen Eigenschaften.

10) Annales de Chimie, Vol. XXXII. p. 96.

11) Kupfer ist nicht der einzige Naturkörper, welcher einer solchen Verbindung fähig ist. Kobalt, Nickel und Uran besitzen dieselben Eigenschaften. Hieraus läßt sich einiger Maßen der Farbenwechsel erklären, den die Auflösungen einiger dieser Metalle in Salzsäure in gelinder Wärme erfahren; auch wirft es einiges Licht auf die sympatherische Dinte aus dem Kobalt.

Uebergießt man dieses braune Oxyd mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein blaues Salz, allein ungefähr 24 Procent mehr, als man erhalten haben würde, wenn man dazu die blaue Substanz genommen hätte. Es ist mir daher wahrscheinlich, daß das braune Oxyd sich zuerst mit der Menge Wasser, welche erforderlich ist, um ein Hydrat zu bilden, verbindet; und daß die Schwefelsäure nicht mit dem Oxyd, sondern mit dem Hydrat eine Vereinigung eingehet, und ein Salz darstellt, das, wenn es krystallisirt, sich einen neuen Antheil Wasser aneignet.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß es einen Zustand der Concentration giebt, wo eine Auflösung des salzsauren Kupfers in Wasser, wenn sie gelinde erwärmt wird, ihre bläulich grüne Farbe in eine schön braune umändert, die bey dem Erkalten wieder in die anfängliche blaugrüne übergeht. Die braune Flüssigkeit ist wahrscheinlich eine Auflösung des salzsauren Kupfers, während die blaue Flüssigkeit, so wie jede blaue oder grüne Auflösung eines Kupfersalzes, eine Verbindung der Säure mit dem Hydrat, oder (wie man in diesem Falle sagen sollte) ein salzsaures Kupfer-Hydrat ist. Zwar habe ich nicht so oft, als ich gewünscht hätte, diesen Farbenwechsel hervorbringen können, doch kann ich folgende Erfahrung anführen, die meine Meynung sehr begünstigt.

Es leidet keinen Zweifel, daß das Kupferoxyd (so will ich in der Folge die braune Substanz nennen) eine sehr große Verwandschaft zum Wasser hat, denn die fixen Alkalien, und die Verbindungen derselben mit Kohlensäure, sind nicht

im Stande, dem Kupfer-Hydrat (es sey denn, daß sie damit gekocht werden) das Wasser zu entziehen.

Dieses führte mich auf die Vermuthung, daß ich durch die Einwirkung des Feuers nicht allein das Krystallisationswasser, sondern auch dasjenige, welches einen Bestandtheil des Hydrats ausmacht, würde verflüchtigen können; und daß vielleicht die Säure, vorzüglich wenn sie eine der mächtigern wäre, in dem Salze zurückbleiben würde. Ich fand aber, daß die Verwandschaft des Alkali, das auf die Säure wirkt, auf nassem Wege eine Ordnung der Verbindung beobachte, die durch Hitze nicht bewirkt werden konnte: denn selbst die Schwefelsäure wurde ausgetrieben, ehe das Wasser des Hydrats gänzlich konnte verflüchtigt werden. Indem ich über die Feuerbeständigkeit der Säuren nachdachte, so fand ich keine, die hierzu so geeignet war als die Phosphorsäure. Ich bereitete mir demnach phosphorsaures Kupfer, indem ich eine Auflösung des Kupfers in Salpetersäure durch phosphorsaures Natrum fällte. Nach dem Aussüßen und Trocknen erschien es als ein feines blaßgrünes Pulver, in dem auch das unbewaffnete Auge mehrere Krystalle unterscheiden konnte.

Hundert Theile dieses Salzes wurden einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt; die Farbe desselben wurde weit blaßgrüner, wenn man aber die Temperatur stark genug erhöhete, so ging sie völlig in die braune über. In diesem Zustande war es ein phosphorsaures Kupferoxyd, keinesweges aber ein phosphorsaures Kupfer-Hydrats, und die ganze Menge der Säure war noch in dem Salze enthalten. Der Gewichtsverlust rührte lediglich von dem entwichenen Wasser her und betrug 15,5. Durch fernere

Zer-

Zergliederung fand ich die übrigen Beſtandtheile gleich 35 Phosphorſäure und 49,5 Kupferoxyd. Hieraus läßt ſich aber nicht folgern, daß wirklich 15,5 Kryſtalliſationswaſſer in dieſem Salze enthalten ſind. Man erinnere ſich, daß es ein phosphorſaures Kupfer-Hydrat iſt, und daß 49,5 Oxyd 12 Theile Waſſer erfordern, um in dieſer Verbindung zu erſcheinen; es bleiben mithin für das Kryſtalliſationswaſſer nur 3,5 Theile, und die Art wie die Beſtandtheile mit einander verbunden ſind, läßt ſich richtiger ſo feſtſetzen:

Kupferoxyd	49,5	bilden zuſammen	
Waſſer =	12	Kupfer-Hydrat =	61,5
Phosphorſäure	= = = = =		35
Kryſtalliſationswaſſer	= = = =		3,5
			100.

Auf dieſe Art der Verbindung ſollte ſtets, wenn das Verhältniß der Beſtandtheile in den Kupferſalzen beſtimmt wird, Rückſicht genommen werden.

Durch daſſelbe Verfahren konnte ich leicht ein blaßgrünes oder ein braunes arſenikſaures Kupferſalz darſtellen, und auch in der Natur ſtimmt die Farbe des Erzes genau mit der Menge des Waſſers, wie aus Vergleichung der oben angeführten Reſultate hervorgehet

Da ich mich überzeugt hatte, daß die Natur die Arſenikſäure in ſehr verſchiedenen Verhältniſſen mit dem Kupfer verbindet, ſo verſuchte ich, ob ſie die Kunſt hierin nachahmen könne. Zu dieſem Ende goß ich in arſenikſaures Ammonium eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Kupfer. Das arſenikſaure Kupfer fiel unmittelbar in kryſtalliniſchen

Körnern zu Boden, diese hatten eine noch gesättigtere blaue Farbe, als das schon erwähnte phosphorsaure Kupfersalz; die Flüssigkeit, welche eine blaue Farbe beybehielt, wurde durchs Filtrum abgeschieden. Die blaue Farbe der Flüssigkeit schien mir davon herzurühren, daß eine größere Menge salpetersaures Kupfer angewendet worden, als erforderlich war, die mit dem Ammonium verbundene Arsenikſäure abzuscheiden.

Nachdem ich die Flüssigkeit zum Theil verdunstet hatte, schüttete ich Alkohol zu, und bemerkte zu meinem Erstaunen, daß ein zweyter Niederschlag statt fand, der noch häufiger wurde, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen ließ. Nach und nach wurden Krystalle von noch gesättigterer Farbe als die vorhergehenden, an denen man mit dem bloßen Auge die rhomboidale Figur wahrnehmen konnte, gebildet. Da ich einen besondern Grund vermuthete, warum die einen auflöslicher wären als die andern, so nahm ich mir vor sie besonders zu untersuchen.

Hundert Theile des zuerst erhaltenen Niederschlages verloren in einer schwachen Rothglühhitze 22 Procent. Mit Kali gekocht, blieb ein schwarzbraunes Pulver unaufgelöst zurück, das gehörig ausgesüßt und getrocknet 50 Procent wog. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gesättigt, verdunstet und durch salpetersaures Blei gefällt. Durchs Filtrum wurden 82 Theile Präcipitat abgeschieden, welche 27 Theile Arsenikſäure enthalten. Dieses arsenikſaure Kupfer besteht demnach aus:

Kupferoxyd : : : :	50
Arsenikſäure : : : :	27
Wasser : : : : :	22
	99.

Der zweyte Niederſchlag war offenbar auflöslicher als der vorhergehende; der Analogie zu Folge konnte man vermuthen, da der größte Theil der Salze, die einen Ueberſchuß von Säure enthalten, auflöslicher iſt als die neutralen, daß dies auch bey dieſem der Fall ſeyn möchte. Er wurde auf dieſelbe Art wie der vorhergehende analyſirt und folgendes Verhältniß der Beſtandtheile gefunden:

Kupferoxyd = = =	35
Arſenikſäure = = =	39,5
Waſſer = = = =	24
	98,5.

So giebt es demnach zwey künſtliche arſenikſaure Kupferſalze, von welchen das eine genau mit dem übereinſtimmt, das auch unter den Naturproducten angetroffen wird. Wahrſcheinlich findet man das andere einſt auch, nur iſt es bis jetzt noch nicht entdeckt worden; denn ich werde ſogleich den Grund angeben, warum No. 1, ungeachtet es gleichfalls 39 Procent Arſenikſäure enthält, nicht füglich für dieſelbe Verbindung gehalten werden kann.

Noch hat es mir nicht glücken wollen, auch die übrigen Varietäten künſtlich darzuſtellen, doch zweifle ich nicht, daß dieſes wohl in der Folge der Fall ſeyn möchte.

Bemerkungen.

Ehe ich dieſen Abſchnitt ſchließe, der von der Analyſe einer Familie der Kupfererze und ihrer Gangarten handelt, ſo wird es nicht überflüſſig ſeyn, einige zur Sache gehörige Bemerkungen, über die bey der Analyſe der Mineralkörper gewöhnlich üblichen Verfahrungsarten zu machen.

Das Daseyn verschiedener Stoffe in den Fossilien darzuthun, erfordert schon eine feine Untersuchung; die verhältnißmäßige Menge derselben aber zu bestimmen, gehört zu den schwierigsten Operationen der analytischen Chemie, und oft entspricht das Resultat unsern Wünschen nicht. Es gehört zu den angenehmen Vorstellungen, wenn man denkt, daß man erst anfange, sich der chemischen Genauigkeit zu nähern, und daß ein Tag der Vollendung kommen werde, wo es einen hohen Grad von Selbstgefälligkeit verrathen würde, wenn man die Fehler, welche man jetzt begehet, nur im mindesten entschuldigen wollte. Es kann einen ungleich größern Vortheil gewähren, wenn man freymüthig die anomalischen Erscheinungen (wenn sich auch kein befriedigender Grund für dieselben angeben läßt) anmerkt, als wenn man ein Phantom strenger Genauigkeit aufstellt, das wenige Fälle ausgenommen, von uns nicht erreicht worden ist. Denn jede hierher gehörige Bemerkung, so unbedeutend sie auch immer scheinen mag, wird die Herbeyführung jenes glücklichen Augenblicks beschleunigen, wo wir uns der Wahrheit mehr nähern werden.

Ich habe aus manchen Gründen, statt der sonst üblichen Methode, nach der das Kupfer aus seiner Auflösung durch kohlensaures Kali oder Natrum gefällt wird, das Verfahren vorgezogen, das salpetersaure Kupfer mit einem der feuerbeständigen Alkalien zu kochen, es dann in Salzsäure aufzulösen, und im metallischen Zustande durch ein polirtes Eisenblech zu fällen.

Bedient man sich eines kohlensauren Alkali, so erhält man ein kohlensaures Kupfer-Hydrate; diese Substanz ist in einem Ueberschuß ihres Fällungsmittels auflöslich. Einst

verdunſtete ich eine ſchöne blaue Flüſſigkeit, die ich bey einer dieſer Operationen erhalten hatte, und erhielt ein kryſtalliſirtes Salz, deſſen Beſtandtheile ich näher kennen zu lernen wünſchte. Da aber in der Auflöſung noch ein anderes Salz befindlich war, das von der Säure (die anfänglich das Kupfer aufgelöſt hatte) und dem angewandten Alkali gebildet worden, ſo fand ich für nöthig, unmittelbar zu dieſem Zweck ein Kupfer-Hydrat zu bilden.

Dieſes erhielt ich, indem ich eine Auflöſung des Kupfers in Salpeterſäure durch eine ſehr verdünnte Kaliauflöſung zerſetzte, und den Niederſchlag gehörig ausſüßte und trocknete; er ſtellte jenes feine Pulver dar, das unter dem Nahmen des Kupferoxyds ſo bekannt iſt. Ein Theil dieſer Subſtanz wurde in eine Auflöſung von kohlenſaurem Kali, durch die man lange Zeit einen Strom von kohlenſaurem Gas hatte hindurchſtreichen laſſen, gebracht, und hierauf ſchwach damit erhitzt. Ein Theil des Hydrats erhielt dieſelbe Farbe wie das wirkliche Oxyd; der andere Theil wurde aufgelöſt und die Auflöſung in eine grünblaue Flüſſigkeit verwandelt. So hatte demnach ein Theil des Hydrats dem andern ſeinen Antheil Waſſer abgegeben, um dieſe vierfache oder vielmehr doppelte Verbindung von kohlenſaurem Kali und Kupferhydrat zu bilden. Wurde die Flüſſigkeit bis zur Trockene verdunſtet, ſo erhielt man eine Maſſe, die wiederhohlentlich aufgelöſt und verdunſtet, nur mit Mühe eine beſtimmte Kryſtallenform annahm. Dieſes Salz war kohlenſaures Kali, das etwas Kupfer enthielt. Es hat eine blaßblaue Farbe, ſeine Farbe fällt aber verſchieden aus, je nachdem die Menge des Kryſtalliſationswaſſers und des Metalls verſchieden iſt. Es iſt etwas

zerfließlich und wird bey einer Temperatur von 60 Graden von ungefähr drey Theilen Wasser aufgelöst, von kochendem Wasser ist eine ungleich geringere Menge erforderlich. Beym Erkalten krystallisirt es fast auf die Art wie das kohlensaure Kali. In einer großen Menge Alkohol ist es auflöslich. Bey seiner Auflösung in einer stärkeren Säure entweichen ungefähr 43 Procent Kohlensäure. Wird es auf die von mir angegebene Art bereitet, so enthält es nicht mehr als 5 Procent Kupferoxyd; ungeachtet kohlensaures Kali, wenn es in die Auflösung irgend eines Kupfersalzes geschüttet wird, eine ungleich größere Menge davon zu enthalten scheint. Dieses ist demnach ein hinreichender Beweis von der Unzuverläßigkeit, Kupfer durch ein kohlensaures Alkali aus seinen Auflösungen zu fällen: denn kohlensaures Natrum besitzt eben so wie das kohlensaure Kali die Eigenschaft, das Kupferhydrat aufzulösen, und mit ihm ein dreyfaches Salz zu bilden.

Zu der angeführten Quelle von Irrthum kann man noch die höchst ungewisse Wirkung eines Metalls auf ein anderes im Zustande eines Salzes rechnen, welches auch immer ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff sey. Da ich so manches Mahl diese Unsicherheit zu bemerken Gelegenheit hatte, so freuete ich mich, daß dieselbe Bemerkung Herrn Proust nicht entgangen war; und ich habe stets gefunden, daß das von mir befolgte Verfahren ungleich mehr Sicherheit gewährt, als irgend ein anderes Verfahren ein Metall durch ein anderes zu fällen.

In Rücksicht der Wirksamkeit und Schnelligkeit ist Zink oder Zinn dem Eisen vorzuziehen, allein wenn man sich des einen sowohl als des andern dieser Metalle bedient,

findet eine Erſcheinung Statt, für die es mir an einer befriedigenden Erklärung fehlt. Da die Wirkungen beym Zink auffallender ſind, als bey den andern Metallen, ſo will ich nur die Erſcheinungen, welche bey Anwendung dieſes Metalls Statt finden, beſonders erörtern.

Wenn ein Stück Zink (auch Zinn oder Eiſen) in eine Auflöſung des Kupfers in Salzſäure getaucht wird, ſo erfolgt ein Niederſchlag, und alles Kupfer wird in einigen Stunden abgeſchieden; wird aber eine geringe Menge Salzſäure der Auflöſung zugeſetzt, und dann der Zink in die Auflöſung gebracht, ſo erfolgt ein lebhaftes Aufbrauſen. Es entwickelt ſich brennbares Gas, und in weniger als zwey Minuten fällt alles Kupfer ſo vollſtändig in metalliſchem Zuſtande aus der Auflöſung nieder, daß weder Ammonium noch ſchwefelhaltiges Waſſerſtoffgas, auch nur eine Spur von demſelben anzeigen.

Hieraus ſcheint hervorzugehen, daß der Waſſerſtoff in dieſem Falle das wahre Reductions- und Fällungsmittel des Kupfers ſey. Wie können wir aber dieſen augenſcheinlichen Widerſpruch erklären, daß in dem einen Falle Zink und Salzſäure das Waſſer zerlegen, d. h. daß Zink und Salzſäure den Sauerſtoff ſtärker anziehen, als dieſer vom Waſſerſtoff gezogen wird; daß aber im andern Falle der Waſſerſtoff, deſſen Anziehung gegen den Sauerſtoff geringer iſt, als die des Zinks und der Salzſäure, doch ſchneller und kräftiger dem Kupfer den Sauerſtoff entziehet? Und, wie iſt es möglich, daß Zink und Salzſäure, Statt unmittelbar dem Kupferoxyd ſeinen Sauerſtoff zu entziehen, das Waſſer zerſetzen, deſſen Waſſerſtoff ſich mit dem Sauerſtoff des Kupferoxyds verbindet, um wieder das, was es

anfänglich war — nähmlich Wasser — darzustellen. Alles dieses scheint mir in der That so widersprechend, als wenn man sagen wollte: Eins ist weniger als Zwey, Zwey sind weniger als Drey, allein Drey ist viel weniger als Eins. Die Meynung, daß das Zink wirklich das Reductionsmittel sey, ist um so außerordentlicher, da sie nicht auf dem einzigen oben angeführten Versuche beruhet.

Wird ein Stück Zink (auch Zinn oder Eisen) in eine Auflösung von Arsenikoxyd gebracht, so erfolgt, selbst nach längerer Zeit, nicht die mindeste Veränderung: so wie aber Salzsäure zugeschüttet wird, erfolgt ein Aufbrausen und Niederschlag: wenige Minuten reichen hin, die ganze Menge des Arseniks in metallischem Zustande zu erhalten. Man könnte hier den Einwurf machen, daß die Salzsäure (als Salzsäure) einige bisher unbekannte Modificationen in der Ordnung der Verwandtschaften hervorbringe. Dieser Grund ist nicht wahrscheinlich; und ich kann so trifftige Gegengründe aufstellen, die das Unbefriedigende desselben noch deutlicher darthun werden. Nimmt man Statt der Salzsäure eine Auflösung der Arsenikſäure in Wasser, so findet ebenfalls ein Aufbrausen und Niederschlag Statt, wie im vorhergehenden Falle; und es wird genau so viel Arsenik im metallischen Zustande gefällt, als erforderlich ist, um das Zink so weit zu oxydiren, daß es sich mit der übrigen unzersetzten Säure verbinden kann. Der Niederschlag ist eine Mischung aus metallischem Arsenik und arsenikſaurem Zink; diese lassen sich durch Salzsäure trennen, welche das metallische Salz auflöst, ohne auf den Arsenik zu wirken. Wendet man Statt der Salzsäure Schwefelsäure an, so finden dieselben Erscheinungen nur in schwächerem Grade

Statt. Stellt man den Verſuch mit Salpeterſäure an, ſo entwickelt ſich kein Waſſerſtoffgas; und die Metalle bewirken ungleich weniger ſchnell und ſicher als in den vorhergehenden Fällen, einen Niederſchlag.

Es iſt zwar möglich, daß der Waſſerſtoff in eben dem Augenblick, da er frey wird (in its nascent state) Eigenſchaften beſitzen könne, mit denen wir jetzt unbekannt ſind, und daß er Verbindungen bewirken könne, die er unter andern Umſtänden nicht hervorbringen kann: allein die Zerſetzung des Waſſers in dem erſten Augenblicke zu dem Zwecke, damit in demſelben Zeitpuncte durch dieſelben Agentien eine Zuſammenſetzung deſſelben bewirkt werden könne, iſt an ſich ſelbſt parador genug.

Die zuletzt angeführten Thatſachen haben einige Analogie mit der von Mrs. Fulhame vor einiger Zeit vorgetragenen Theorie, und ſcheinen ſie ſogar zu beſtätigen. Ich enthalte mich aber ihrer Erklärung, oder irgend einer, welche ich geben könnte, meine Beyſtimmung zu geben, wenn nicht dieſe offenbaren Widerſprüche auf irgend eine Art mehr aufgeklärt werden können.

Bey der Zergliederung aller Erze, in denen das Metall durch Schwefel vererzt iſt, habe ich aus einer und derſelben Art Erz, ſehr verſchiedene Mengen Schwefel erhalten. Wird nicht gehörig ſtarke Salpeterſäure angewendet, ſo wird ein Theil des Erzes nicht angegriffen, und macht nachfolgende Behandlungen nothwendig, die ſtets bey feinen Arbeiten nachtheilig ſind. Iſt die Säure zu ſtark, ſo wird ein groſſer Theil des Schwefels in Schwefelſäure verwandelt, ſo daß in beyden Fällen Veranlaſſung zum Irrthum Statt findet. Ich glaubte, daß, um dieſen

zu vermeiden, (die Fälle ausgenommen, wenn ein Metall zugegen ist, das mit Schwefelsäure ein unauflösliches Salz bildet) man starke Salpetersäure anwenden und allen Schwefel in Schwefelsäure verwandeln müsse. Bedient man sich des Kali, Natrum oder Ammonium als Fällungsmittel der verschiedenen Metalle, so läßt sich die Menge des Schwefels leicht ausmitteln. Ich nahm eine gegebene Menge Schwefel und verwandelte sie durch Salpetersäure in Schwefelsäure, neutralisirte und verdunstete sie. Salpetersaures Baryt, das zugeschüttet wurde, gab einen Niederschlag, aus dem in dem einen Versuch sich die Menge des Schwefels gleich 14,4; in dem andern gleich 14,6 in hundert Theilen des schwefelsauren Baryts bestimmen ließ. Der Statt findende Unterschied ist so gering, daß er füglich außer Acht gelassen werden kann. Nach Lavoisier enthalten 100 Theile Schwefelsäure 71 Schwefel und 29 Sauerstoff, nach den synoptischen Tabellen von Fourcroy hundert Theile schwefelsaures Baryt: 33 Schwefelsäure; nach dieser Berechnung würden 100 Theile schwefelsaures Baryt Statt 14,4 oder 14,6, 23,43 Schwefel enthalten.[12]) Ich nehme mir nicht heraus, den Grund für eine so große Verschiedenheit in diesen Resultaten anzugeben, allein ich wurde dadurch zur Vorsicht in Ansehung der von mir erhaltenen Resultate, und zur öftern Wiederhohlung derselben vermogt, um meine Ueberzeugung von dem von mir erhaltenen Verhältnisse der Bestandtheile fester zu begründen. Lavoisier bestimmte das von ihm angegebene Verhältniß

12) Man sehe über diese Verhältnisse Buchholz's bekannte Abhandlung in Scherers Journal B. 10. S. 355-403.

der Elemente der Schwefelſäure, indem er den Schwefel verbrannte, er nahm ferner an, daß kein Verluſt dabey Statt gefunden, es muß aber ſehr ſchwierig geweſen ſeyn, die Schwefelſäure in einem Zuſtande zu erhalten, in dem ſich das Verhältniß der Beſtandtheile in ihr beſtimmen ließ. Mir ſind direkte befriedigende Beweiſe völlig unbekannt, daß man je die Schwefelſäure in einem vollkommen waſſerfreyen Zuſtande erhalten habe, außer wenn ſie mit einer ſalzfähigen Grundlage verbunden, und das Salz heftig geglühet wurde.

Die beſte Methode, die Menge des metalliſchen Arſeniks im Miſſpickel, Arſenikkies u. ſ. w. zu beſtimmen, iſt: den Arſenik durch Salpeterſäure in Arſenikſäure zu verwandeln, und dieſe durch Bleyoxyd zu neutraliſiren. Im arſenikſauren Bley, (von dem, wie oben erinnert wurde, in 100 Theilen 33,2 Arſenikſäure enthalten ſind) wird man ungefähr 22 Procent metalliſches Arſenik annehmen können. Sind ſowohl Schwefel als Arſenik zugegen, ſo kann das Bley, nachdem beyde in Säuren verwandelt worden, gleichfalls angewendet werden; denn ſchwefelſaures Bley iſt in keiner Säure ſeiner ganzen Subſtanz nach (materially) auflöslich, da hingegen arſenikſaures Bley es ſehr iſt.

Sollen Kupfer und Eiſen von einander getrennt werden, ſo wird ein einmahliges Zugießen von Ammonium nicht immer genügen. Daß ein zweymahliges Zugießen von Ammonium zuweilen nöthig iſt, iſt ein Einwurf gegen das von mir vorgeſchlagene Verfahren, es nachmahls mit Kali zu kochen. Fälle ich aber das Kupfer durch Eiſen, ſo iſt eine vorhergehende Fällung durch ein Alkali völlig unnöthig. Es iſt hinreichend, wenn man der urſprüngli-

chen Auflösung des Erzes in Salpetersäure, Salzsäure zusetzt, und die Auflösung zur Trockne verdunstet. Die Salpetersäure wird dem Kupferoxyd entzogen, und die Salzsäure nimmt ihre Stelle ein. Ist ein Verdunsten nicht hinreichend, so kann man, (denn die Operation ist sehr kurz, und verursacht keinen Verlust auf dem Filter u. s. w.) zu einem zweyten schreiten, und wenn man das Stahlblech, dessen man sich zur Fällung des Kupfers bedient, einsenkt, so kann man die Flüssigkeit zum Kochen bringen, dadurch wird das Verfahren weit sicherer und kürzer. Etwas Eisen muß stets aufgelöst, und die Menge desselben bemerkt werden. Die Flüssigkeit, welche salzsaures Kupfer und Eisen enthielt, enthält jetzt nur letzteres. Wird sie mit etwas Salpetersäure gekocht, so wird sie roth; dann verursachen Ammonium oder Kali einen rothen Niederschlag, der gehörig ausgesüßt und getrocknet 61 Procent metallischem Eisen gleich geschätzt werden kann. Nachdem alle Metalle auf die angegebene Art gefällt worden, so bleibt von den Bestandtheilen des Erzes nur der Schwefel, der bey der ersten Behandlung in Schwefelsäure verwandelt wurde, in der Flüssigkeit zurück; diese kann, nachdem sie neutralisirt worden, durch salpetersaures Baryt gefällt werden, wo denn der Niederschlag gleich 14,6 Schwefel gesetzt werden kann. Daß man sich bey diesen Analysen höchst reiner Alkalien bedienen müsse, ist zu einleuchtend, als daß man dieses noch besonders zu empfehlen braucht.

Allgemeine Uebersicht der vorhergehenden Analysen.

Wirft man einen Blick auf die, mit den verschiedenen arseniksauren Kupfererzen angestellten Versuche, so findet man:

1) Daß das arseniksaure Kupfer drey verschiedene Modificationen bey seinen Verbindungen darbietet; die erste derselben enthält 14 Procent Säure.

2) Jede derselben ist mit verschiedenen Antheilen Wasser verbunden, das entweder mit dem Kupfer zu einem Hydrat vereinigt ist, oder als Krystallisationswasser in die Verbindung eingehet.

3) Bey der Entziehung des Wassers verwandelt sich die blaue Farbe des arseniksauren Kupfers in eine blaßgrüne, und zuletzt in eine braune, wie in No. I.

4) Das unter No. I. aufgeführte Kupfererz ist allein wirkliches arseniksaures Kupfer, alle übrigen sind arseniksaure Kupferhydrate.

5) No. I. kann nicht als ein arseniksaures Kupfererz, welches 39,7 Procent Arseniksäure enthält, aufgeführt werden. Bringen wir es unter dieselbe Klasse mit dem vorhergehenden, und nehmen als Bestandtheil desselben eine gehörige Menge Wasser an, so läßt es sich unter die Klasse derjenigen bringen, welche 29 Procent Säure enthalten.

6) Fängt man mit derjenigen Art an, welche die geringste Menge Säure enthält, und geht man zu der-

jenigen fort, in welcher die größte Menge derselben befindlich ist, so findet folgende Ordnung Statt:

No. VI.	enthält	14	Procent
No. V.	— —	21	— —
No. I. III. IV.		29	— —

No. II. scheint eine eigenthümliche Art zu seyn. Dieses Erz enthält eine ungleich größere Menge Oxyd und eine ungleich kleinere Menge Wasser (dieses zeigt auch seine äußere Farbe an), die fast mit derselben Menge Säure verbunden sind. In der That, sprächen nicht gewisse Kennzeichen zu Gunsten dieser Eintheilung, so würde ich nicht angestanden haben, es mit den zuletzt genannten Arten zu klassificiren. Allein es wird in mancherley Zuständen gefunden; dieses zeigt an, daß sich das Wasser in ihm in keiner so innigen Verbindung als in den andern Arten befindet; und dieses allein kann hinreichen, daß es der Mineraloge von andern Arten unterscheidet.

Fügt man zu den oben genannten natürlichen arsenicksauren Kupfererzen die zweyte, durch Kunst dargestellte Verbindung der Arsenicksäure mit Kupfer, so erhalten wir ein anderes Verhältniß der Säure, die in dieser Verbindung 40 Procent beträgt, zu den andern Bestandtheilen. Wir haben demnach zwey einfache Substanzen, die in vier verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden sind, und sieben verschiedene Zusammensetzungen darstellen.

Was aber vorzügliche Bewunderung verdient, ist die wunderbare Uebereinstimmung der Ordnung, welche zwey

Wiſſenſchaften, die mit ſehr verſchiedenen Inſtrumenten arbeiten, denſelben Subſtanzen angewieſen haben. Dadurch wird die Harmonie der Natur nicht allein um ſo auffallender, ſondern die Unterſuchungen, welche die eine der Wiſſenſchaften anſtellt, werden durch die andere beſtätiget und in ein helleres Licht geſetzt. Die Chemie war lange Zeit gewohnt, die Mineralogie zu unterſtützen, und für dieſe die Principien der Claſſification herzugeben, allein erſt ſeit kurzem vermag Kryſtallographie ſelbſt ein Urtheil zu fällen, und die Wahrheit derjenigen Quelle, aus welcher ſie entſprang, zu beſtätigen.

Zweyter Abſchnitt.

Arſenikſaure Eiſenerze.

Noch ſind die arſenikſauren Eiſenerze zu unterſuchen übrig. Ehemahls wurden ſie in die Klaſſe der arſenikſauren Kupfererze mit einbegriffen, und nur die chemiſche Analyſe wieß ihnen die ihnen gebührende Stelle an. Ungeachtet es eigentlich für das Gebiet der Kryſtallographie gehört, den äußern Kennzeichen und der Geſtalt gemäß die Körper zu klaſſificiren, ſo würde doch derjenige, der erwartet, daß ſie im Stande ſey, die Grundbeſchaffenheit derjenigen Subſtanzen, welche ihr zum erſten Mahl dargeboten werden, auszumitteln, mehr von ihr verlangen, als ſie zu leiſten vermag. Sind gewiſſe Gattungen einmahl durch die chemiſche Analyſe aufgefunden worden, ſo kann ſie ihren Principien gemäß, neue Arten beſtimmen.

Kupferhaltiges arsenikſaures Eiſen. [13])

Hundert Theile dieſes Erzes verloren in einer ſchwachen Rothglühhitze 12 Procent, die reines Waſſer waren. Der Rückſtand wurde mit Salpeterſäure übergoſſen; da ich bemerkte, daß der Angriff nur mit Schwierigkeit erfolgte, ſo wurde die Miſchung mehrere Stunden gekocht. Die Flüſſigkeit wurde filtrirt. Sechszig Theile blieben unaufgelöſt zurück. In die filtrirte Auflöſung wurde ſalpeterſaures Bley geſchüttet, dieſes brachte, wie gewöhnlich, einen Niederſchlag zu Wege. Die fernere Unterſuchung deſſelben wurde aber unterbrochen, weil ich zuerſt die ganze Menge des im Erze enthaltenen arsenikſauren Kupfers beſtimmen wollte. Ich nahm daher den unaufgelöſten, 60 Procent betragenden Rückſtand vor. Er ähnelte einem graugrünen Pulver, war hart und enthielt ſcharf anzufühlende Theile, die viel Aehnlichkeit mit Kieſelerde hatten, die durch eine kleine Menge Kupfer, welche zwiſchen den Theilchen der Erde befindlich war, gefärbt worden: ich entſchloß mich, es wie alle kieſelhaltigen Foſſilien zu behandeln, und kochte es mit Kali.

13) Proust hat zuerſt dieſer Art Erwähnung gethan, allein nicht mit der Umſtändlichkeit und Beſtimmtheit, die ſonſt dieſem Chemiker eigen ſind, und die vorzüglich bey einer ganz neuen Subſtanz erforderlich geweſen wären. Ohne Zweifel verhinderte ihn der zu geringe Vorrath von dieſer Subſtanz, alle erforderliche Unterſuchungen mit derſelben anzuſtellen, und ich kann mich mithin glücklich ſchätzen, daß ich dem Findorte derſelben ſo nahe bin. Mein Freund H. Hatchett war ſo gefällig, mir ein Stück von dieſem Erze zu geben, welches er von Pallas erhielt, der es aus Sibirien, wo es gefunden wird, mitgebracht hatte.

In weniger als drey Minuten ging ihre Farbe aus dem Graugrünen in das Braunrothe über, und ihre Theilchen ſchienen ungleich zarter geworden zu ſeyn. Die Flüſſigkeit wurde abgegoſſen und unterſucht. Man fand, daß ſie Arſenikſäure enthalte, und der Bodenſatz, welcher der Einwirkung des Kali widerſtanden hatte, war eine Miſchung aus Eiſen und Kupfer.

Dieſe vorläufigen Verſuche zeigten zur Genüge an, wie die Analyſe einzuleiten ſey, um ſchnell zum Zweck zu kommen. Hundert Theile wurden mit Kali gekocht, und nahmen eine dunkelrothe Farbe an. Die Flüſſigkeit wurde durchs Filtrum vom Rückſtande geſchieden, auf die gewöhnliche Art neutraliſirt, verdunſtet, und mit ſalpeterſaurem Bley verſetzt. Es bildete ſich ein Niederſchlag, der 35,5 Arſenikſäure enthielt. Der obige Rückſtand betrug 53 Procent. Dieſer wurde, ſo weit es ſich thun ließ, in Salzſäure aufgelöſt, worauf drey Procent unaufgelöſet blieben, die ſich als Kieſelerde verhielten. Wurde Ammonium im Ueberſchuß in die Flüſſigkeit gegoſſen, ſo löſte es 22,5 auf, welche Kupfer waren; und 27,5, die aus Eiſen beſtanden, blieben zurück. Das Verhältniß der Beſtandtheile war folgendes:

Kieſelerde = = =	3
Arſenikſäure = = =	33,5
Eiſenoxyd = = =	27,5
Kupferoxyd = = =	22,5
Waſſer = = = =	12
	98,5.

Keiner dieſer Verſuche war hinreichend auszumitteln, ob ſich dieſes Erz im Zuſtande eines dreyfachen Salzes

befinde, oder eine Mischung zweyer arsenikſauren Salze ſey. Da aber in einer dreyfachen Verbindung das Verhältniß der Arsenikſäure verſchieden ausfallen kann, ſo kann dieſer Gegenverſuch im gegenwärtigen Falle nicht zur Entſcheidung dienen. Da ein Theil des Erzes weit auflöslicher als der andere iſt, auch von jedem dieſer Salze verſchiedene Mengen aufgelöſt werden, ſo bin ich mehr dafür, es für eine Miſchung zu halten.

Einfaches arsenikſaures Eiſen.

Wurde dieſes Erz irgend einem Grade der Hitze ausgeſetzt, ſo erhielt man in Rückſicht der Waſſermenge unbefriedigende Reſultate. Die Arsenikſäure wurde ungemein leicht verflüchtigt, ein Umſtand, den ich in der Folge zu erklären ſuchen werde.

Einige nachfolgende Verſuche haben mich beſtimmt, die Menge des Waſſers auf 10,5 Procent zu ſetzen.

Hundert Theile, die mit Kali gekocht wurden, ließen 58,5 als Rückſtand. Die mit ſalpeterſaurem Bley behandelte Flüſſigkeit gab 31 Procent Arsenikſäure. Von den 58,5 Theilen ließ Salzſäure 4 Theile unaufgelöſt, welche Kieſelerde waren. Ammonium löſte 9 Theile auf, und es blieben 45,5 Eiſen zurück. Die Analyſe gab folgendes Verhältniß der Beſtandtheile:

Kieſelerde	= = =	4
Arsenikſäure	= = =	31
Eiſenoxyd	= = =	45,5
Kupferoxyd	= = =	9
Mithin bleiben für Waſſer	=	10,5
		100.

Dieses Erz scheint reines arseniksaures Eisen zu seyn, dem zufällig etwas Kupfer beygemischt ist, so wie einige der arseniksauren Kupfererze zufällig Spuren von Eisen gaben. Dieses ist die Art, deren Klaproth unter dem Nahmen von arseniksaurem Kupfer Erwähnung thut, und die zuerst unter dieser Benennung bekannt war. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, bemerkte er den Geruch nach Arsenik, und erhielt zuletzt ein metallisches Korn, welches Kupfer war. Daß Kupfer in diesem Erze enthalten sey, ergiebt sich aus der Analyse. Allein der bloße arsenikalische Geruch reichte nicht hin zu behaupten, daß in ihm Arsenicksäure enthalten sey, denn das Metall konnte eben so gut in einem andern Zustande in dieser Substanz befindlich seyn. Hätte dieser genaue und geschickte Analyst das Erz mit dem Löthrohre im Platinlöffel behandelt, und unter diesen Umständen keine Dämpfe wahrgenommen, dann hätte er folgern können, daß sich der Arsenik in dieser Verbindung in dem Zustande einer Säure befinde, und daß die Kohle eine theilweise Reduction bewirke, wovon die Flüchtigkeit und der Geruch des Arseniks herrühre.

Es ist auffallend, daß Gmelin dieses Erz aus der Klasse der arseniksauren Erze herausgewiesen und es als eine unbekannte Species des Kupfers aufgeführt hat; da es doch wirklich ein arseniksaures Erz, nur kein arseniksaures Kupfererz, ist.

Ich untersuchte einige Krystalle, die gewöhnlich an diesen Erzstuffen haften. Es sind diejenigen, welche nach Bournon sich im Zustande der Zersetzung befinden. Durch diese freywillige Verwitterung erhalten sie eine dunkelrothe, der des Kolkothars ähnliche Farbe, sie behalten aber stets

ihre kubische Gestalt. Sie enthalten eine geringe Menge Säure und Wasser, welches vorzüglich daher rührt, daß sie der gänzlichen Zersetzung entgangen sind. Dieselben Gründe welche darthun, warum es so schwierig sey, die Menge des in ihnen enthaltenen Wassers zu bestimmen, dienen auch zur Erklärung der Erscheinung, daß sie unter diesen Umständen eine rothe Farbe annehmen.

Wird grünes schwefelsaures Eisen in einem Schmelztiegel der Rothglühhitze ausgesetzt, so weiß man allgemein, daß Schwefelsäure in beträchtlicher Menge entweicht, und daß, wenn die Operation lange genug fortgesetzt wird, zuletzt ein rothes Pulver übrig bleibt. In diesem Falle hat das grüne Eisenoxyd Sauerstoff von der Säure angenommen, und letztere ist zum Theil zersetzt, und fast gänzlich verflüchtigt worden. In dem Erze nun, von welchem eben geredet wurde, befindet sich das Eisen, wie im grünen schwefelsauren Eisen, im Zustande des grünen Oxyds, mithin kann es sich noch mit einen Antheil Sauerstoff verbinden. Bey einer hohen Temperatur verliert die Arsenikſäure einen Theil ihres Sauerstoffs, geht in den Zustand des weißen Oxyds zurück und wird verflüchtigt. Diese Ereignisse werden um so leichter statt finden, wenn Eisenoxyd, das bereit ist, Sauerstoff anzunehmen, und Arsenikſäure, welche Sauerstoff abgeben will, in Berührung sind. Es wird mithin ein geringerer Grad von Hitze die Arsenikſäure aus dem grünen arsenikſauren Eisen, als aus dem arsenikſauren Kupfer austreiben können. Wir müssen übrigens hieraus keinesweges schließen, daß das Kupfer eine größere Verwandschaft als das Eisen zur Arsenikſäure habe. Denn die Anziehung des grünen Eisenoxyds zum Sauerstoff, und

des Wärmeſtoffs zum weißen Arſenikoxyd, beſtimmen eine neue Ordnung trennender Wahlverwandſchaften.

Da die meiſten Mineralſäuren, mit denen man bis jetzt Verſuche angeſtellt hat, mit beyden Arten des Eiſenoxyds dem grünen und rothen eine Verbindung eingehen, ſo wünſchte ich zu erfahren, ob ich nicht auf irgend eine Art die zuletzt genannten arſenikſauren Verbindungen würde nachahmen können, wie es mir gewiſſer Maßen mit dem arſenikſauren Kupfer gelungen war. Zu dem Ende zerſetzte ich ſowohl grünes als rothes ſchwefelſaures Eiſen durch arſenikſaures Ammonium, und nachdem ich die Niederſchläge gehörig ausgeſüßt und getrocknet hatte, ſchritt ich zur Unterſuchung derſelben.

Ich ſetzte das künſtliche grüne arſenikſaure Eiſen eben ſo wie das natürliche, der Einwirkung der Hitze aus, wo dieſelben Erſcheinungen wahrgenommen wurden. Durch die beſchriebenen Verfahrungsarten fand ich folgendes Verhältniß der Beſtandtheile:

Eiſenoxyd = = =	43
Arſenikſäure = = =	38
Waſſer = = = =	19
	100.

Dieſes iſt nicht daſſelbe Verhältniß von Arſenikſäure, welches im natürlichen arſenikſauren Eiſen angetroffen wird, deſſen ungeachtet führe ich beyde ſo auf, wie ich ſie fand. Das andere künſtliche arſenikſaure Eiſen, welches eine blaßgrünrothe Farbe hatte, gab folgendes Verhältniß der Beſtandtheile:

Rothes Eisenoxyd = =	36,5
Arsenikſäure = = =	41,5
Waſſer = = = =	20
	98.

Dieſe Salze kommen mit dem größten Theil der bekannten Eiſenſalze überein, die alle eine größere Menge Oxyd enthalten, wenn das Oxyd ſelbſt eine geringere Menge Sauerſtoff enthält.

Durch Kochen mit Salpeterſäure ließ ſich das grüne arſenikſaure Eiſenoxyd leicht in rothes arſenikſaures Eiſenoxyd verwandeln; ſo wie dieſes bey allen Salzen Statt findet, welche das grüne Eiſenoxyd bildet.

Da ich während dem Laufe dieſer Verſuche Gelegenheit hatte, einige Bemerkungen über das Verhalten dieſes Metalls zu machen, die meines Wiſſens nicht alle bekannt ſind, ſo will ich zum Schluß dieſer Abhandlung eine einfache Erzählung von dem, was ich bemerkt habe, liefern.

Ich kochte Salzſäure mit einer größern Menge Eiſenoxyd, als die Säure aufzulöſen vermochte; die Flüſſigkeit war vollkommen durchſichtig und farbenlos, und deſſen ungeachtet eine Auflöſung des Eiſens in Salzſäure. Dieſe farbenloſe Flüſſigkeit wurde durch arſenikſaures Ammonium gefällt, der Niederſchlag hatte eine grünweiße Farbe, und wurde von einer großen Menge Waſſer aufgelöſt.

Ein blauſaures oder gallusſaures Salz veränderte die Flüſſigkeit erſt dann, wenn die Miſchung einige Zeit der Berührung der Luft ausgeſetzt war. Kali und Natrum ſchlugen ein weißes Pulver nieder, das ſchnell grünlich wurde. Die grüne Farbe wurde immer geſättigter und ging in wenigen Minuten in dunkles Grasgrün über. Ammo-

nium bewirkte einen weißen Niederſchlag, der aufgelöſt wurde, wenn das Fällungsmittel hervorſtach [14]). Die Auflöſung in Ammonium nahm dieſelbe grüne Farbe an, und ſetzte ſchnell Eiſenoxyd ab, das anfänglich dunkelgrün war, aber augenblicklich ſchwarz wurde, und einige gelbockerfarbene Stellen auf ſeiner Oberfläche zeigte. Wurden hingegen dieſe Fällungen in einer wohlverſtopften Flaſche vorgenommen und die Einwirkung der Atmoſphäre abgehalten, ſo fand keine Aenderung der Farbe Statt, und der Theil, der durch einen Ueberſchuß von Ammonium aufgelöſt worden war, blieb in der Auflöſung. Da ich durch Deſtillation oder Verdunſten des Waſſers dieſe farbenloſe Flüſſigkeit zum Kryſtalliſiren bringen wollte, ſo nahm ſie eine hellgrüne Farbe an; ſo wie die Deſtillation weiter fortrückte, wurde die Farbe dunkler. Ich konnte daher nicht hoffen, das Salz in kryſtalliniſcher Geſtalt zu erhalten. Hieraus iſt es klar, daß es ein weißes ſalzſaures Eiſenoxyd giebt, welches ſowohl als das in ihm enthaltene Oxyd ſehr geneigt iſt, ſich mit einer größern Menge Sauerſtoff zu verbinden; denn dieſem Umſtande allein ſchreib' ich die Fällung zu, welche erfolgte, als in eine Auflöſung dieſes Salzes die oben erwähnten Reagentien gegoſſen wurden, da die Fällung nicht eher erfolgte, als bis das Salz in Umſtände verſetzt wurde, die ihm verſtatteten, die Menge Sauerſtoff zu abſorbiren, welche erforderlich war, um eine Veränderung in ſeinen Beſtandtheilen hervorzubringen.

Die Auflöſung des weißen ſalzſauren Eiſens nimmt, der Luft ausgeſetzt, eine grüne Farbe an, und befindet ſich dann in dem Zuſtande des wohl bekannten grünen ſalzſau-

14) Man vergl. d. J. B. 1. S. 121. G.

ren Eisens. Bey einem gewissen Grade der Oxydation bemerkte ich, daß der Niederschlag in dem kohlensauren Kali und Natrum, noch mehr aber in dem kohlensauren Ammonium auflöslich sey. Daß es aber, so wie es Sauerstoff einsauge, das Auflösungsmittel verlasse, und als ein schwarzes mit gelb gemischtes Pulver niederfalle. Wird in die grüne salzsaure Eisenauflösung Salpetersäure geschüttet, so färbt sich, wenn beyde Flüssigkeiten kalt und nicht zu concentrirt sind, das salzsaure Eisen schwarzbraun, dem äpfelsauren Eisen nicht unähnlich. Durch Alkalien gefällt giebt es ein schwarzes Pulver, das nicht länger in denselben auflöslich ist, und in aller Rücksicht gewöhnlichem schwarzen Eisenoxyd ähnelt.

Wird das grüne salzsaure Eisen fernerhin der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit roth, giebt aber immer noch einen schwärzlich grünen Niederschlag, wird es aber mit Salpetersäure gekocht, so wird es in eine rothe Flüssigkeit verwandelt, die mit allen Alkalien und Erden die eine Fällung bewirken können, ein rothes Präcipitat giebt.

Aus diesen Bemerkungen über die verschiedenen Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff, und des Eisenoxyds mit der Salzsäure, lassen sich einige sowohl für Chemie als Mineralogie wichtige Folgerungen ziehen. Die Verschiedenheit der Farbe bey manchen Fossilien, von denen das Eisen einen Bestandtheil ausmacht, ist eine Thatsache, die, ungeachtet wir unsere Beystimmung directen Versuchen nicht versagen konnten, noch nie auf eine befriedigende Art erklärt wurde. In weißen, grünen, gelben, schwarzen, rothen, kurz in Fossilien von jeder Farbe, war

man ſtets genöthigt, das Eiſen zuweilen in Verbindung mit Braunſtein, neuerlich in Verbindung mit Chromium als färbendes Princip anzuerkennen; nun ſcheint es aber faſt widerſprechend, daß ein und dieſelbe Subſtanz ſo manche Farben ſolle annehmen und hervorbringen können. Im Glimmer, Kaolin, Amianth, Asbeſt, Bergkryſtall, und allen weißen Steinen exiſtirt es meines Erachtens als weißes Oxyd; dieſes iſt der erſte Grad der Verbindung des Eiſens mit dem Sauerſtoff. In dieſem befindet ſich das Metall nur in geringer Menge, denn wäre dieſes nicht, ſo würden ſie, wie ich einigen Grund zu glauben habe (wie gleich gezeigt werden ſoll) ſtark vom Magnet afficirt werden. Im Topfſtein, den Serpentinarten und mehreren grünen Steinen, befindet ſich das Eiſen im Zuſtande des grünen Oxyds, die meiſten derſelben ſind auch magnetiſch, ja es beſitzen, wie Humboldt gezeigt hat, einige Serpentinarten Polarität. Hieraus ſchließe ich, daß die geringe Menge dieſes Metalls in den zuerſt genannten Foſſilien die Urſache iſt, daß ſie nicht vom Magnete gezogen werden. Das grüne Oxyd ſcheint mir der zweyte Grad der Verbindung des Eiſens mit dem Sauerſtoff zu ſeyn. Als ſchwarzes Oxyd wird es ſehr häufig angetroffen; es iſt zu bekannt, als daß ich hierüber weitläufig zu ſeyn brauchte. Dieſes ſcheint mir der dritte Grad der Oxydation des Eiſens zu ſeyn. Es giebt aber ein flüſſiges rothes ſalzſaures Eiſen, welches einen dunkelgrünen Niederſchlag, der ſich in der Farbe dem Schwarzbraunen nähert, liefert. Noch habe ich nicht beſtimmen können, in welchem Zuſtande ſich dieſer Niederſchlag befinde, ich halte ihn aber für eine Miſchung aus ſchwarz und roth. Die braunen

und gelben Oxyde sind meines Erachtens Mischungen aus einfachen Oxyden, keines Weges aber Oxyde eigener Art. Das rothe Oxyd ist die Gränze der Oxydation, und gewährt sowohl in der Natur als Kunst manche schöne Farbe.

Es wäre sehr zu wünschen, daß geschickte Arbeiter sich der Mühe unterziehen möchten, durch genaue Versuche auszumitteln, in welchem Verhältniß die Metalle sich mit dem Sauerstoff verbinden können, und was die verschiedenen Oxyde für Verbindungen mit den Säuren darstellen. Ein solches Unternehmen müßte sehr viel zur Vervollkommenung der analytischen Chemie beytragen. Man hat Versuche dieser Art gering geschätzt, weil sie einem blos mechanischen Geschäfte ähneln, sie können aber mit Recht den schwierigsten Aufgaben der Chemie beygezählt werden; und nur allein die strengen und durchgängig ähnlichen Resultate, die uns dergleichen Versuche gewähren, lassen uns hoffen, daß wir eine genaue Kenntniß derjenigen Stoffe erreichen werden, mit welchen die Natur ursprünglich gearbeitet hat.

Dritter Abschnitt.

Zergliederung des rothen octaëdrischen Kupfererzes, in welchem sich das Metall in einem bisher unbekannten Zustande befindet.

In dem Verlaufe der Versuche, welche ich in den vorhergehenden Abschnitten erzählt habe, hatte ich Veranlassung, eine beträchtliche Menge Kupfererze vorzüglich aus

Cornwallis zu unterſuchen. Das einzige Erz, welches zu einigen intereſſanten Bemerkungen führte, iſt das unter dem Nahmen des Rothkupfererzes bekannte, in regelmäßigen glänzenden Octaedern kryſtalliſirte Foſſil. Es iſt ſo lange bekannt, von den Mineralogen ſo oft erwähnt worden, daß man ſich verwundern muß, daß ſeine chemiſche Natur nicht genauer unterſucht worden iſt. Denn man würde dem genauen und ſorgfältigen Arbeiter Vauquelin Unrecht thun, wenn man glauben wollte, daß er durch den einzigen von ihm angeſtellten Verſuch, den der Abt Haüy in dem kurzen Auszug ſeiner kryſtallographiſchen Anordnung der Foſſilien, welcher im Journal des Mines enthalten iſt, anführt, hierüber habe entſcheiden wollen. [15])

Romé de Lisle, der Baron von Born, Lametherie, der Abt Haüy, überhaupt alle Mineralogen kommen darin überein, dieſes Foſſil rothes Kuferoxyd zu nennen; doch behaupten einige, daß es einen Antheil kohlenſaures Kupfer enthalte. Keine der verſchiedenen Analyſen, die wir von dieſem Erze von Fontana, Monnet, Born, Renovantz und andern haben, ſtimmt weder in Anſehung der Beſtandtheile, noch in Anſehung des Verhältniſſes derſelben mit dem, was ich in dieſem Erze gefunden habe. Der höchſte Kupfergehalt, (welchen Fontana angiebt) überſteigt nicht 66 Procent, eine Angabe, die ſich weit von der Wahrheit entfernt. Die übrigen Beſtandtheile ſind

15) Vauquelin übergoß das Erz mit Salzſäure, dieſe löſte daſſelbe gänzlich ohne Aufbrauſen auf; hieraus ſchloß er, daß es ein bloßes Kupferoxyd, nicht aber eine Verbindung der Kohlenſäure mit Kupfer ſey.

nach ihm Wasser, kohlensaures und Sauerstoffgas. Der Unterschied der von mir erhaltenen Resultate, und einige neue Thatsachen, die ich bey Gelegenheit der von mir angestellten Versuche zu machen Gelegenheit hatte, veranlassen mich, diesen Gegenstand etwas weitläufiger zu behandeln. In Ansehung der äußern Kennzeichen dieses Fossils verweise ich auf die oben genannten Mineralogen, welche dasselbe ausführlich beschrieben haben; hier werde ich mich lediglich auf seine chemische Analyse und einige analoge Versuche beschränken.

Hundert Theile ausgesuchtes reines krystallisirtes Rothkupfererz wurden fein zerrieben, und ohne Mitwirkung der Wärme in Salpetersäure aufgelöst.

Während der Operation fand ein sehr heftiges Aufbrausen, das mit einer lebhaften Entwickelung von einer beträchtlichen Menge Salpetergas vergesellschaftet war, Statt. Nachdem diese Erscheinungen aufgehört hatten, war die Auflösung, so wie jede andere Auflösung des Kupfers in Salpetersäure blau, und das Erz war vollkommen aufgelöst. Man verdunstete die vollkommen durchsichtige Flüssigkeit bis zur Trockne, setzte Salzsäure zu, und trieb die Salpetersäure durch ein zweytes Verdunsten aus. In das salzsaure Kupfer, welches zurück blieb, wurde ein Stahlblech eingesenkt, das unter den gewöhnlichen Erscheinungen einen Niederschlag gab, welcher Kupfer war, und 88,5 Procent betrug. An hundert Theilen fehlten mithin 11,5. Das Feuer hatte aus dem Fossil weder Wasser, noch irgend eine andere flüchtige Substanz ausgetrieben, auch schien das Gewicht desselben, wenn es lange Zeit einer mäßig erhöheten Temperatur ausgesetzt wurde, weder ab- noch

zuzunehmen. Das einzige Kupferoxyd, deſſen Daſeyn ich kannte, enthält 20 Procent Sauerſtoff, mithin hatte ich in meinen Reſultaten 8,5 Procent mehr Kupfer, als ich hätte haben müſſen, wenn das Foſſil gänzlich aus ſchwarzem Kupferoxyd beſtanden hätte. Da ich mich auf der andern Seite überzeugt hatte, daß alles Metall durch das Eiſen niedergeſchlagen worden war, mithin dadurch kein Verluſt Statt gefunden hatte, ſo konnte ich nicht annehmen, daß ſich das Kupfer in dieſem Foſſil in gediegenem Zuſtande befinde. Ich gerieth mithin auf die Vermuthung, daß das Foſſil eine Miſchung aus beyden Subſtanzen ſeyn möchte, und daß die Salzſäure, indem ſie die eine auflöſt, die andere aber nicht angreift, am tauglichſten ſeyn würde, eine Trennung beyder zu bewirken, und die verhältnißmäßige Menge eines jeden zu beſtimmen.

Auf hundert Theile des Foſſils wurde eine hinreichende Menge ſtarke Salzſäure gegoſſen. Es erfolgte eine gänzliche Auflöſung, die mit Freywerden von Wärmeſtoff verbunden war. Die Flüſſigkeit hatte anfänglich eine ſehr dunkelbraune Farbe, der ähnlich, welche das Waſſer annimmt, wenn es ſtark mit der färbenden Subſtanz getrockneter Vegetabilien angeſchwängert iſt. Wird die Auflöſung einige Zeit der Luft ausgeſetzt, ſo ähnelt ſie jeder andern Auflöſung des Kupfers in Salzſäure, und ein Stahlblech fällte aus ihr 88 Procent metalliſches Kupfer.

Dieſer letzte Verſuch zeigte zur Genüge, daß kein metalliſches Kupfer in dem Foſſil enthalten ſey. Die Menge des Sauerſtoffs, der in demſelben enthalten war, konnte aber nicht mehr als 12 Procent betragen, zugleich zeigte die häufige Entwickelung von Salpetergas in dem erſten

soll, die eigentliche wahre Farbe dieses auf nassem Wege bereiteten Kupferoxyds ist.

Aus dieser Fällung geht hervor, daß sich dieses Kupferoxyd mit der Salzsäure durch eine sehr schwache Wahlverwandschaft verbindet.

Da es mir schien, daß die Verbindung der Salzsäure mit diesem Stoff mir wenig Befriedigendes gewähren würde, so nahm ich mir vor, den Versuch mit einigen andern Säuren zu machen. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure, Citronensäure, Essigsäure, Weinsteinsäure, wurden auf abgewogene Mengen dieses Fossils gegossen, und die Gefäße sorgfältig verwahrt, um die Absorbtion des Sauerstoffs aus der Atmosphäre zu verhindern. Alle diese Flüssigkeiten wurden blau, und bey angestellter Prüfung ergab sich, daß sie die wohl bekannten Kupfersalze, in denen das Oxyd mit 20 Procent Sauerstoff verbunden ist, enthielten: auf dem Boden lag ein Theil des Erzes unaufgelöst. Da ich überzeugt war, daß bey den meisten dieser Säuren unter den angeführten Umständen keine Zersetzung Statt finden konnte, und daß auch aus der Atmosphäre kein Sauerstoff an das Metall getreten sey, so war es mir äußerst wichtig auszumitteln, woher das aufgelöste Metall die erforderliche Menge Sauerstoff erhalten hatte, um aufgelöst zu werden und Salze darzustellen, in denen das Metall mit 20 Procent Sauerstoff verbunden war.

Ich wiederhohlte mit allen oben genannten Säuren, die Versuche, durch welche dieser Gegenstand zur Entscheidung gebracht werden sollte, da sie aber alle beynahe dieselben Resultate gaben, so will ich nur desjenigen Erwähnung thun, welcher der umständlichste und folgenreichste war.

Hun-

Hundert Theile des fein zerriebenen Foſſils wurden in eine kleine Flaſche geſchüttet, und dieſe mit verdünnter Phosphorſäure ganz angefüllt. Man ließ das luftdicht verſtopfte Gefäß drey Tage lang in dieſem Zuſtande, während welcher Zeit es öfters geſchüttelt wurde. Die Flüſſigkeit wurde anfänglich hellblau, dieſe Farbe wurde um ſo dunkler, je länger die Einwirkung der Säure auf das Foſſil dauerte. Nach Verlauf der oben angeführten Zeit wurde die Flüſſigkeit abgegoſſen; der ausgeſüßte und getrocknete Rückſtand wog 42 Procent. Die blaue Flüſſigkeit enthielt nur allein gewöhnliches phosphorſaures Kupfer, das durch einen Ueberſchuß von Säure aufgelöſt erhalten wurde. Die 42 Theile Rückſtand wurden mit ſtarker Salzſäure übergoſſen; dieſe ſchien nicht die mindeſte Wirkung oder Veränderung hervorzubringen. Hieraus ergab ſich, daß eine Veränderung Statt gefunden haben müſſe; denn hätte es ſich noch in ſeinem urſprünglichen Zuſtande befunden, ſo hätte die Säure, wie oben ſchon bemerkt worden, darauf wirken müſſen.

Es wurde, um die Wirkung zu verſtärken, Salpeterſäure zugeſetzt, und das Ganze gelinde erwärmt. Es erfolgte eine vollſtändige Auflöſung, während welcher eine beträchtliche Menge Salpetergas entwickelt wurde. Der Ueberreſt der Salpeterſäure wurde durch Verdunſten ausgetrieben, und ein polirtes Stahlblech in die Auflöſung des ſalpeterſauren Kupfers eingeſenkt. Dadurch erfolgte ein Niederſchlag, welcher metalliſches Kupfer war, und bis auf einen Theil ſo viel wog als der Rückſtand. Hieraus geht hervor, daß eine theilweiſe Reduction, und was um ſo auffallender iſt, durch Mitwirkung einer Säure, Statt fand.

Schon vorher hatte ich Gelegenheit, im Verlauf mehrerer analytischer Versuche, etwas ähnliches zu bemerken. Ich habe gefunden, daß metallische Oxyde an einander einen Theil ihres Sauerstoffs abgaben, wenn ein besonderes Auflösungsmittel ins Spiel kam. Ist das Metalloxyd A z. B., welches 25 Procent Sauerstoff enthalten soll, mit dem Metalloxyde B, welches 10 Procent enthält, in Berührung, so wird jedes derselben ruhig in seinem Zustande bleiben. Wird nun ein Auflösungsmittel zugesetzt, das so beschaffen ist, daß das Oxyd B, so lange es mit 10 Procent Sauerstoff verbunden ist, keine Anziehung gegen C äußert, wäre es hingegen mit 15 oder 20 Procent Sauerstoff vereinigt, ein starkes Bestreben hat, sich mit dem Auflösungsmittel zu verbinden: dann wird das Oxyd A einen Theil seines Sauerstoffs an B abgeben, um letzteres in den Zustand zu versetzen, in welchem es eine Verbindung mit C eingehen kann. Und wirklich, so wie ich bemerkte, daß die Phosphorsäure allmählig eine blaue Farbe annahm, und der unaufgelöste Rückstand einen mehr metallischen Glanz erhielt, so erwartete ich, daß unter diesen Umständen derselbe Fall eintreten würde.

Ist die Phosphorsäure lange genug mit dem Fossil in Berührung gewesen, um sich ganz damit zu sättigen, so ist der Sauerstoff in dem aufgelösten Antheil bis auf 20 Procent koncentrirt. Derjenige Theil hingegen, welcher nicht aufgelöst werden konnte, hat (durch die doppelte Verwandtschaft des Kupfers zum Sauerstoff, um sich von diesem 20 Procent anzueignen, und der Phosphorsäure zu dem bis zu diesem Grade oxydirten Kupfer) allen seinen Sauerstoff hergegeben, um die Verbindungen, welche jetzt in

einer neuen Ordnung Statt finden, und welche unter den gegenwärtigen Umständen die einzig möglichen sind, zu begünstigen. Man muß mithin die Reduction der 42 Procent Kupfer lediglich der disponirenden [17]) Verwandschaft der hinzugekommenen Phosphorsäure zuschreiben, welche ein Bestreben hat, sich mit dem schwarzen Kupferoxyd zu verbinden. Alle oben genannte Säuren bringen dieselbe Veränderung, nur vielleicht nicht so deutlich, noch auf eine so befriedigende Art zu Wege.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß sich das Kupfer in diesem Fossil in einem bisher noch nicht gekannten Zustande befinde; und daß es ungleich weniger Sauerstoff enthalte, als man bis jetzt in irgend einem Kupferoxyd erwartet hatte; denn aus der Menge des durch Eisen gefällten metallischen Kupfers ergiebt sich, daß dieses ungefähr mit 11,5 Procent Sauerstoff verbunden sey. Um diese Idee zu bestätigen, und so genau wie möglich die in dem Fossil enthaltene Menge Sauerstoff zu bestimmen, löste ich 100 Theile in Salpetersäure auf, kochte sie hierauf mit Kali und filtrirte sie. Hundert und eilf Theile blieben auf dem Filter zurück, welche, da sie sich

17) Da der Ausdruck prädisponirende Verwandtschaft getadelt worden ist, so nenne ich sie die disponirende, eine Benennung, die man, wie ich hoffe, nicht unpassend finden wird. Wenn in zwey Stoffen, die, so lange sie allein in Berührung sind, keine Veränderung vorgehet, das Gleichgewicht unter den Bestandtheilen durch Dazwischenkunft eines dritten aufgehoben wird, so müssen wir einräumen, daß dieser dritte es war, welcher sie disponirte, aus jenem Zustande des Gleichgewichts herauszugehen.

mit einem neuen Antheil Sauerstoff aus der Salpetersäure verbunden hatten, sich in dem Zustande des schwarzen Oxyds befanden, und genau mit 88,75 Theilen des in dem Fossil enthaltenen Oxyds übereinstimmten; so daß ich bis auf ein Procent folgendes Verhältniß der Bestandtheile glaube festsetzen zu können:

Kupfer = = =	88,5
Sauerstoff = = =	11,5
	100.

Schüttet man in eine Auflösung dieses Oxyds in Salzsäure eine Auflösung des Kali oder Natrum, so erhält man einen glänzend gelben Niederschlag, dem nicht unähnlich, welchen das Platin giebt. Dieser Niederschlag unterscheidet sich nur durch die Farbe von dem Oxyde, so wie es in dem Fossil enthalten ist. Er löst sich in Salzsäure auf, die Auflösung kommt ganz mit jener des Fossils überein; sie wird durch Wasser gefällt, und giebt mit Alkohol dieselben Erscheinungen. Von der Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Salpetergas aufgelöst, und giebt mit den oben angeführten Säuren dieselben Erscheinungen. Der Unterschied der Farbe scheint mir daher zu rühren, daß das Oxyd unter diesen Umständen weit feiner zertheilt ist, als man durch mechanische Theilung das natürliche Oxyd verkleinern kann. Ist es isolirt und trocken, so ist es ungleich beständiger, als wenn es mit Salzsäure verbunden ist; allein jeder Theil desselben, der mit dem Filtrum in Berührung ist, wird grün, dann schwärzlich, und färbt das Papier auf dieselbe Art. Wäre diese Substanz nicht so veränderlich, so könnte man sich derselben in der Mahlerey

bedienen; denn die Farbe iſt ſehr ſchön, und würde, wäre ſie dauerhaft, äußerſt ſchätzbar ſeyn.

Der Niederſchlag, welchen kohlenſaures Kali oder Natrum in der Auflöſung dieſes Kupferoxyds in Salzſäure hervorbringen, hat eine glänzendere gelbe Farbe, und iſt eine Verbindung der Kohlenſäure mit dieſem Oxyde (Suboxide). Gießt man hingegen anfänglich eine geringe Menge Ammonium in jene Auflöſung, ſo hat der Niederſchlag eine blaue Farbe. Wird ſo viel Ammonium zugegoſſen, daß dieſes hervorſticht, ſo wird er wieder aufgelöſt, und die Flüſſigkeit ähnelt jeder andern Auflöſung des Kupfers in Ammonium.

Um zu beſtimmen, in welchem Zuſtande das Kupfer vom Ammonium aufgelöſt werde, übergoß ich 100 Theile des Suboxyds mit demſelben, und verſtopfte das Gefäß auf das ſorgfältigſte. Die Flüſſigkeit nahm eine blaue Farbe an; ich glaubte, daß, wie bey der Phosphorſäure, ein Theil des Metalls reducirt ſeyn würde, allein der Rückſtand wurde gänzlich von Salzſäure mit den gewöhnlichen Erſcheinungen aufgelöſt.

Die weingeiſtige Galläpfeltinctur verurſachte in dem ſalzſauren Suboxyde keinen Niederſchlag; dieſes rührte, wie ich glaube, von einem Ueberſchuß von Säure her. Schwefelwaſſerſtoffgas hingegen fällte einen ſchwarzen, blauſaures Ammonium einen kirſchbraunen Niederſchlag.

Ich verſuchte, ſalzſaures Suboxyd durch Verdunſten oder durch Deſtillation aus der Retorte darzuſtellen, da ich aber bemerkte, daß die Flüſſigkeit ſtets eine blaue Farbe annahm, ſo konnte ich das Salz nicht für rein genug halten, um es einer Analyſe zu unterwerfen.

Dieses sind die Versuche, welche mir der vorübergehende unbeständige Zustand dieser Substanz anzustellen erlaubte. Einige von mir beobachtete Erscheinungen überzeugten mich, daß dieses Fossil sich in demselben Zustande befinde, als das künstliche Oxyd, welches Proust aus dem weißen salzsauren Kupfer erhielt, da er eine frisch bereitete Zinnauflösung in eine Auflösung des salzsauren Kupfers goß.

Wenn übrigens die Beschaffenheit der Substanz (die weiter zu untersuchen ich für Zeitverlust hielt, weil sie sich jeden Augenblick veränderte) mich verhinderte, genauere Resultate zu erhalten, so war ich auf der andern Seite, bey meinen Versuchen diese Verbindung durch Kunst darzustellen, glücklicher.

Setzte ich Kupferoxyd, Kupferhydrat, oder kohlensaures Kupfer in einem offenen Schmelztiegel einem heftigen Feuersgrade aus, so erhielt ich häufig dieses Suboxyd, das sich in allen seinen Eigenschaften wie jenes Naturproduct verhielt. Einmahl gelang es mir so vollkommen, daß das so geübte Auge des Grafen von Bournon auf den ersten Blick ein Stück, welches ich ihm vorzeigte, für halb geschmolzenes Rothkupfererz hielt.

Auf dem nassen Wege kann ich nach Belieben alle neue Salze und das oben beschriebene Oxyd darstellen. Da meiner Analyse zu Folge in dem Fossil 11,5 Procent Sauerstoff enthalten waren, so nahm ich so viel schwarzes Kupferoxyd, daß in ihm 11,5 Procent Sauerstoff enthalten waren (hierzu waren 57,5 Theile des schwarzen Kupferoxyds erforderlich) diese mischte ich aufs genaueste mit 50 Theilen äußerst fein zertheilten metallischen Kupfers,

die ich durch Fällung einer Auflöſung dieſes Metalls vermittelſt Eiſen erhalten hatte. Die in einem Mörſer zuſammen geriebene Miſchung wurde mit Salzſäure übergoſſen, und das Gefäß auf das ſorgfältigſte verſtopft. Es fand eine beträchtliche Entwickelung von Wärmeſtoff Statt; die Flüſſigkeit nahm dieſelbe Farbe an, und enthielt ein Salz, welches dem, das aus dem Foſſil erhalten wurde, vollkommen ähnlich war, während ein Theil Kupfer mit völlig metalliſchem Glanze auf dem Boden des Gefäßes zurückblieb. Die Flüſſigkeit wurde abgegoſſen, der Rückſtand, welcher metalliſches Kupfer war, gewogen, und ſein Gewicht gleich 7,5 gefunden. Es waren mithin 42,5 Theile aufgelöſt worden, die mit den 57,5 Theilen des ſchwarzen Kupferoxyds genau 100 Theile darſtellen.

Durch keinen Verſuch wurde auf eine ſo befriedigende Art, wie durch dieſen, das Verhältniß des Sauerſtoffs in 100 Theilen dieſes Foſſils dargethan; auch gab keiner wichtigere entſcheidendere Reſultate als dieſer. Der Uebergang eines Theils Sauerſtoff von einem Theile des Metalls an den andern, um die Auflöſung des letztern zu bewirken, iſt ein Factum, welches keinem Zweifel ausgeſetzt iſt; und iſt um ſo intereſſanter, weil es das Umgekehrte von dem iſt, welches ſich ereignet, wenn das Foſſil mit Phosphorſäure behandelt wird.

Prouſt giebt ſeinen Verſuchen zu Folge die Menge des in dieſem Oxyde enthaltenen Sauerſtoffs zu 17 Procent an. Dieſes Verhältniß wurde durch den Verluſt, der bey einem einzigen analytiſchen Verſuche mit dem ſalzſauren Kupfer-Suboxyde Statt fand, beſtimmt, nachdem vorher die Menge der Säure, des Waſſers und metalliſchen

Kupfers ausgemittelt worden war. Allein einmal kann man (wie oben bemerkt wurde) dieses Salz bey einem Versuche der Art nicht in einem Zustande, von dem man sich ganz vergewissern kann, erhalten; dann ist es wahrscheinlich, daß hier, so wie bey jeder Analyse, der Verlust größer war, als die wirkliche Menge des Sauerstoffs. Die Uebereinstimmung der von mir angeführten analytischen und synthetischen Versuche macht es wahrscheinlich, daß 11,5 Procent Sauerstoff das richtigere Verhältniß ist.

Wurden auf trockenem Wege die oben angeführten Mengen von metallischem Kupfer und schwarzem Kupferoxyd, oder von Kupfer und Kupferhydrat, oder kohlensaurem Kupfer innig gemischt, und einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, so schien der Sauerstoff gleichförmig durch die ganze Masse vertheilt, und jedes Theilchen vollkommen homogen zu seyn.

Häufig findet man mit dem hier erwähnten Kupfererze, große Stücke gediegenes Kupfer vergesellschaftet, und es ist gewiß sowohl in chemischem als mineralogischem Betracht, eine interessante Substanz. Ungleich wichtiger wird sie, wenn man sie in Rücksicht ihres Nutzens betrachtet.

Der Baron von Born führt einen grauen Kupferkies an, der nach ihm 90 Procent Kupfer enthalten soll. Ich habe einen ähnlichen aus Cornwall untersucht, in dem 86 Procent Kupfer befindlich waren. Sehen wir übrigens nicht sowohl auf die Menge als vielmehr auf die Reinheit und die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher das Metall zu gut gemacht werden kann, so wird man diesem Erz vor jedem andern den Vorzug geben müssen. Die Bergleute sollten auf dieses Erz, das, wie man mich versichert hat,

in Cornwall nicht ſelten ſeyn ſoll, beſonders aufmerkſam ſeyn. Es enthält weder Eiſen noch Schwefel. Die Abweſenheit des letztern iſt ein weſentlicher Vorzug deſſelben. Ich glaube daß die Thatſache nicht allgemein bekannt iſt, daß beynahe alles im Handel vorkommende Kupfer etwas Schwefel enthält; ich habe es wenigſtens ſelten anders gefunden, und es iſt nur ein geringer Antheil Schwefel erforderlich, um die Schmelzbarkeit des Kupfers zu vermehren. Der Vortheil, ein von Schwefel freyes Kupfer zu erhalten, iſt aber ſo einleuchtend, daß man ihn nicht beſonders auszuzeichnen braucht, und dieſen Vortheil gewährt dieſes Erz.

Würde es in hinreichender Menge angetroffen, ſo verlohnte es ſich wohl der Mühe, es beſonders zu verarbeiten; und der Zuſatz von einer geringen Menge einer deſoxydirenden Subſtanz wäre hinreichend, in kurzer Zeit die größten Antheile deſſelben zu reduciren.

Die im Vorhergehenden erzählten Verſuche belehren uns, in wie mannigfaltige Irrthümer man fallen kann, wenn wir von den erhaltenen Reſultaten zu ſchnell auf den Zuſtand ſchließen, in welchem ſich eine Subſtanz in dem der Unterſuchung unterworfenen Körper befindet. Aus der Wirkung der Salzſäure auf eine Miſchung aus fein gepülvertem metalliſchen Kupfer und ſchwarzem Kupferoxyd, ſo wie aus der Wirkung der Phosphorſäure auf das Foſſil ſelbſt, geht immer noch nicht hervor, ob dieſes Foſſil ein wirkliches Suboxyd des Kupfers, oder ob es nicht vielmehr eine Miſchung aus metalliſchem Kupfer und aus dem 20 Procent Sauerſtoff haltenden Kupferoxyd ſey. Da aber, wenn man beyde in dem erforderlichen Verhältniſſe ver-

mischt der Rothglühhitze aussetzte, die Mischung in ihren Erscheinungen und Eigenschaften sich dem Fossil ungleich mehr nähert, als wenn beyde Substanzen nur mit einander gemengt wurden, so ist es ungleich wahrscheinlicher, daß es ein wahres Suboxyd sey. Wäre nicht Salzsäure angewendet worden, so wäre der natürliche Schluß der gewesen, daß das Fossil eine Mengung oder höchstens eine chemische Verbindung jener zwey Substanzen sey, denn so schien es sich gegen die andern Säuren zu verhalten. Das eigentlich Wahre ist, daß wir nur sehr wenig mit dem Zustande bekannt sind, in welchem Substanzen in manchen natürlichen Verbindungen vorkommen: doch sind bey den Fossilien diese Fehlschlüsse weniger zu befürchten, als bey den vegetabilischen und animalischen Zusammensetzungen. Bey einer jeden Analyse sollte man einem solchen Irrthum so wenig als möglich Raum lassen. Derjenige, welcher ein höheres beständiges Verfahren angeben könnte, auszumitteln, ob das, was wir in manchen Fällen für einen Bestandtheil einer Zusammensetzung halten, nicht vielmehr ein Product der Operation sey, würde der Wissenschaft einen Dienst leisten, dessen wahren Werth man vielleicht im gegenwärtigen Augenblick nicht in seinem ganzen Umfange einsehen kann.

9.

Chemische Untersuchung des Kupfer-Wismuth-Erzes von Wittichen. Vom Obermedicinalrath Klaproth.

Das Wismuth gehört zu den Metallen, welche die Natur nicht allgemein verbreitet zu haben scheint. Außer Deutschland, allwo es gewöhnlich die Grau-Kobalt-Erze begleitet, sind nur wenige Findorte in Frankreich, Cornwall und Schweden bekannt; an denen es übrigens nur sparsam vorkommt.

Meistens findet es sich im gediegenen Zustande, seltener als geschwefeltes Wismuth-Erz, und als Wismuth-Ocker.

Als Bestandtheil eines mehrfach gemischten Erzes aber entdeckte es Herr Bergrath Selb in dem Wismuth-Silber-Erze von Schapbach; dessen Zergliederung ich bereits mitgetheilt habe. [1])

Unlängst hat eben dieser treffliche Naturforscher ein anderweitiges, Wismuth enthaltendes Erz aufgefunden; welches in der Kobaltgrube Neuglück zu Wittichen im

1) Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper. B. 1. S. 291.

Fürstenbergschen bricht, woselbst es im aufgelösten Granit einen Gang von circa einen Zoll Mächtigkeit ausfüllt.

Es ist stahlgrau, wo es frisch aufgeschlagen; an Stellen aber, welche der Luft lange ausgesetzt gewesen, röthlich und bläulich angelaufen, oder mit einem zarten braunen Rost überzogen; derb; wenig metallisch-glänzend; uneben, von kleinem Korne; giebt einen schwarzen matten Strich; ist weich, milde und schwer.

A.

Zur vorläufigen Prüfung wurden 100 Gran des zerriebenen Erzes mit mäßig starker Salpetersäure übergossen, und die Auflösung über gelinder Wärme befördert. Außer dem sich absondernden Schwefelgehalte des Erzes blieb ein zarter Quarzsand zurück. Die mit Wasser mäßig verdünnte und filtrirte Auflösung, welche mit rein blauer Farbe erschien, wurde mit Salzsäure und Schwefelsäure versucht, ohne daß davon eine Trübung erfolgte; zur Anzeige, daß darin weder Silber noch Bley enthalten sey. Die Auflösung wurde nun mit reichlichem Wasser verdünnt. Die Mischung erschien milchweiß und setzte einen häufigen Wismuth-Niederschlag ab. Aus der davon übrigen Flüssigkeit wurde der Kupfergehalt durch Eisen gefällt.

B.

a) Durch vorstehenden Versuch war angezeigt worden, daß dieses Erz in einer Mischung aus Wismuth, Kupfer und Schwefel bestehe. Zur Auffindung der Verhältnisse dieser Bestandtheile wurden 200 Gran des Erzes in einer Phiole mit Salzsäure übergossen, bis zum

gelinden Kochen erwärmt, und dazu nach und nach Salpetersäure getropft, so lange als davon noch ein Angriff erfolgte. Der nicht aufgelösete Theil wurde auf dem Filtrum gesammelt, mit salzgesäuertem Wasser vorsichtig ausgewaschen, in gelinder Wärme völlig getrocknet, und auf einen mäßig erhitzten Scherben gebracht. Es brannten davon 17½ Schwefel ab. Der Rückstand wurde aufs neue mit Salpetersalzsäure digerirt, die Flüssigkeit durch ein Filtrum von dem Rückstande geschieden, letzterer zuerst mit salzgesäuertem, hierauf mit bloßem Wasser ausgewaschen, und nachdem er in gelinder Wärme völlig getrocknet worden, auf einen erhitzten Scherben getragen. Es brannten noch drey Gran Schwefel hinweg. Der quarzige Rückstand, welcher jetzt bloß noch übrig war, wog 37 Gran.

b) Die erhaltene Auflösung wurde im Sandbade bis zur krystallinischen Salzmasse, die mit grasgrüner Farbe erschien, abgeraucht. Nach Wiederauflösung derselben mit wenigem Wasser wurde sie in eine reichliche Menge Wasser gegossen, und die davon entstandene milchweiße Mischung in die Wärme gestellt. Nach völliger Absetzung des blendendweißen Niederschlags wurde selbiger auf ein Filtrum gesammelt, ausgesüßt und in der Wärme getrocknet. Er wog 94 Gran.

c) Um in diesem Niederschlage das Verhältniß des Wismuths im Metallzustande auszumitteln, wurden 100 Gran reines Wismuth mit Salzsäure übergossen, angewärmt, durch nach und nach hinzugetropfte Salpetersäure dessen Auflösung bewirkt, und diese im Sandbade bis zur Salzmasse abgeraucht. Nachdem solche mit reichlichem

Wasser wieder aufgeweicht worden, und der entstandene Niederschlag sich in der Wärme abgesetzt hatte, wurde er gesammelt, ausgesüßt und in gelinder Wärme getrocknet. Er wog 122 Gran. Die davon übrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt, setzte in der Wärme noch einen geringen Bodensatz ab, der gesammelt und mäßig geglühet, gelbliches Wismuthoxyd gab, dessen Menge jedoch kaum $\frac{3}{4}$ Gran betrug.

Nach Maßgabe dieses Gegenversuchs zeigen demnach jene, aus 200 Gran des Erzes erhaltene 94 Gran Niederschlag, 77 Gran Wismuth-Metall an.

d) Aus der übrigen Flüssigkeit, deren erstere grüne Farbe durch die Verdünnung mit Wasser in Hellblau übergegangen war, wurde das Kupfer durch ätzendes Kali gefällt. Der Niederschlag erschien unter bergblauer Farbe, die aber, nachdem die Mischung eine Zeitlang in die Wärme gestellt worden, in Braun überging. Gesammelt, wohl ausgesüßt, getrocknet und ausgeglühet wog er $70\frac{3}{4}$ Gran. Da nun, zu Folge einer anderweitig mitgetheilten Erfahrung [2]), 100 Theile metallisches Kupfer 125 Theile dieses schwarzbraunen Kupferoxyds geben, so bestimmen jene $70\frac{3}{4}$ Gran den Gehalt an metallischem Kupfer auf $56\frac{1}{2}$ Gr.

Jene 200 Gran des Erzes fanden sich also zerlegt in:

Wismuth	=	=	=	77	Gran
Kupfer	=	=	=	$57\frac{1}{2}$	—
Schwefel	=	=	=	$20\frac{1}{2}$	—
Quarzsand	=	=	=	37	—
				191	Gran.

2) Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper. 3. Band, S. 191.

Da aber der Quarz bloß als beygemengt dem Ganggesteine angehört, so stehen die Bestandtheile im Hundert des reinen Erzes in folgendem Verhältnisse.

Wismuth	=	=	=	47,24
Kupfer	=	=	=	34,66
Schwefel	=	=	=	12,58
				94,48.

In den fehlenden 5,52 ist wahrscheinlich ein Antheil an Sauerstoff mit begriffen, da nicht zu vermuthen ist, daß die Vererzung der beyden Metalle unter gänzlichem Ausschlusse desselben Statt finden sollte.

Daß in diesem Erze das Wismuth nicht als gediegen bloß eingemengt enthalten sey, wie solches bey dessen Vorkommen in den Grau-Kobalt-Erzen der gewöhnliche Fall ist, solches gehet schon aus dem gleichartigen äußern Ansehen des Erzes hervor.

In Rücksicht des größern Verhältnisses des Wismuths gegen das Kupfer wird demnach die Benennung: Kupfer-Wismuth-Erz, angemessen seyn.

10.

Bestätigung meiner 1796 gemachten Entdeckung eines liquiden Schwefelproducts. Von W. A. Lampadius.

Bereits im Jahre 1796 entdeckte ich ein neues flüssiges Schwefelproduct als ich Schwefelkiese mit Kohle in der Absicht destillirte, eine größere Menge von Schwefel als auf dem gewöhnlichen Wege aus den Kiesen zu erhalten. Ich schickte meinem verstorbenen Freunde Gren eine kleine Quantität dieser feinen Flüssigkeit zu, und bemerkte dabey einige ihrer Eigenschaften. Gren machte diese Entdeckung im Journal der Physik [1]) bekannt. Man schien aber im chemischen Publicum wenig Rücksicht auf diesen Gegenstand zu nehmen. Ich stellte nachher mehrere Versuche zur Wiedererhaltung dieses Products, aber vergebens, an; und so ließ ich diesen Gegenstand, ohne ihn jedoch ganz aus den Augen zu verlieren, einstweilen ruhen. Neuerlich bin ich nun durch Bearbeitung eines verkieseten Holzes [2])

1) Grens Neues Journal der Physik, dritter Band S. 304.

2) Als ich nähmlich eine kleine Quantität dieses Holzes destilliren wollte, bemerkte ich einen Geruch, welcher mir jenen 1796 bemerkten zurückrief, und mich zu folgenden Versuchen leitete. L.

endlich dahin gekommen, verschiedene Bereitungsarten dieses merkwürdigen Products angeben, und mehrere Eigenschaften desselben bemerken zu können. Ich will im folgenden zuerst kürzlich diese meine neuen Erfahrungen hier mittheilen, behalte mir aber eine ausführlichere Auseinandersetzung dieses Gegenstandes vor.

Ich habe diese Flüssigkeit, welche ich einstweilen Schwefelalcohol nennen will, durch Destillation aus verkiesetem Holze für sich, ferner aus Gemengen von Holz und Schwefelkies, Braunkohle und Schwefelkies, Steinkohle und Schwefelkies, bituminösem Holz und Schwefelkies, Kohlenblende und Schwefelkies erhalten.

Die Bereitungsmethode ist kürzlich folgende: Man füllt eine irdene (Waldenburger) Retorte mit den Gemengen; legt ein langes gläsernes Zwischenrohr an, und führt dieses in eine mit Wasser gefüllte Vorlage, aus welcher ein Rohr in die pneumatische Wanne geleitet wird. Wenn alles gut mit Thon verkittet ist, giebt man der Retorte ein stuffenweise verstärktes Feuer ungefähr auf die Art, wie es zur Phosphorbereitung nöthig ist. Es entwickelt sich alsdann anfänglich eine große Menge gekohltes Schwefel-Wasserstoffgas, und — ausgenommen das Kohlenblende haltende Gemenge, — etwas brenzliches Oel. So wie aber die Retorte zum stärkern Glühen kommt, geht der Schwefelalcohol in feinen dünnflüssigen Tropfen, welche im Wasser niederfallen, über. Bey der Kohlenblende fällt er weiß und frey von brenzlichem Oel aus, bey den übrigen Beschickungen aber geht er mit etwas von dieser Substanz über. Im letztern Fall destillirt man denselben mit

etwas Wasser aus einer gläsernen Retorte über Lampenfeuer so, daß der Hals der Retorte in eine mit Wasser halbgefüllte Vorlage reicht, worauf der Schwefelalcohol ganz wasserhell erhalten wird.

Die Beschickungen in die Retorten, welche aber wahrscheinlich noch abgeändert werden können, waren bey mir folgende:

a) 1 Pfund verkiesetes gröblich zerstoßenes Holz gab 2 Unzen Schwefelalcohol,
b) 4 Unzen Kies und 1 Unze bituminöses Holz,
c) 4 Unzen Kies und 1 Unze Braunkohle,
d) 4 Unzen Kies und 1 Unze Steinkohle,
e) 4 Unzen Kies und 1 Unze fichtene Holzspäne,
f) 4 Unzen Kies und 1 Unze Kohlenblende.

Sämmtliche gröblich zerstoßene und, wie oben angegeben, behandelte Gemenge, gaben zwischen 7 und 9 Quentchen Schwefelalcohol. Da die Kohlenblende für sich im Feuer kein brenzliches Oel, wohl aber eine Menge von Wasserstoffgas (vermuthlich auch gasförmiges Kohlenoxyd) liefert, so sehen wir daraus, daß gerade nicht brenzliches Oel zu der Zusammensetzung meines Products erfordert wird, und daß man es nicht etwa wie eine Zusammensetzung aus feinem brenzlichen Oel und Schwefel zu betrachten hat. Bey allen genannten Beschickungen erhält man weniger Schwefel, wie bey der Destillation der bloßen Kiese.

Der Zusammensetzungsmethoden werden noch manche entdeckt werden. Aus gemeiner Holzkohle und Schwefelkies habe ich den Schwefelalcohol nicht erhalten können. Es muß daher wahrscheinlich bey meinem 1796 angestellten Versuche entweder nicht ganz verkohltes Holz, wie man es

oft unter käuflichen Kohlen findet, angewendet worden seyn, oder es muß auf ein besonderes Verhältniß der Beschickungstheile gegen einander ankommen [3]).

Unter den vielen Eigenschaften dieser feinen Flüssigkeit bemerke ich nur folgende:

1) Einen durchdringenden Geruch.
2) Eine sehr große Flüchtigkeit. Der Schwefelalcohol siedet bey 32° Reaumur bey dem Barometerstande von 26 Zoll 6 Linien. Er erregt bey der Berührung die heftigste Kälte, und übertrifft in dieser Hinsicht alle bekannte Flüssigkeiten.
3) Das specifische Gewicht ist 1,300 gegen 1.000 des Wassers; also ein beträchtliches specifisches Gewicht mit großer Flüchtigkeit vereinbart.
4) Er ist sehr leicht entzündbar und zwar auch durch die schwächsten electrischen und galvanischen Funken. Das Product der Verbrennung ist Schwefelsäure in großer Menge, nebst etwas Wasser. Kohlensäure habe ich bis jetzt noch nicht finden können. Die Flamme ist lang, blau und ohne allen Ruß. [4])
5) Er vermischt sich sehr leicht mit Weinalkohol.
6) Phosphor löset sich ohne alle künstliche Wärme mit großer Schnelligkeit im Schwefelalkohol auf. Bringt man etwas von der Auflösung auf Papier, so entzündet sich dieses nach 10 bis 15 Minuten von selbst.

3) Oder vielleicht auf den Feuchtigkeitszustand der Kohle und des Kieses? G.

4) Desormes Schwefelkohlenstoff hinterließ nach dem Verbrennen schwarze verbrennliche Kohle. Mein erhaltenes Product verbrennt ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. L.

Die Auflösung in Wasser gegossen, leuchtet nicht. Bey 10° Reaumur konnte ich leicht ein gleiches Gewicht von Phosphor mit dem Schwefelalkohol verbinden.

7) Der Schwefelalkohol bricht das Licht außerordentlich stark.

8) Wasser nimmt nur einen geringen Theil dieser Flüssigkeit auf. Dieses Wasser besitzt alle Eigenschaften des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers.

Diese Eigenschaften, welche hinlänglich zur Auszeichnung des erhaltenen Products dienen, will ich nur vorläufig bemerken. Die übrigen noch unbestimmtern bedürfen zuerst noch einer Wiederhohlung bey einiger Muße. Dahin gehören vorzüglich die analytischen Versuche zur nähern Bestimmung der Bestandtheile.

Schwefel über die Hälfte des Gewichts und, vermöge der Eigenschaften 4) und 8), Wasserstoff sind gewiß die Hauptbestandtheile des Products, und glaubte ich nicht noch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd in der Verbindung suchen zu müssen, so würde ich die Benennung Wasserstoffschwefel vorschlagen. Bis also die Natur dieses Products noch genauer bestimmt ist, mag die Benennung Schwefelalkohol das Feine, Flüchtige dieser Substanz bezeichnen. Ich hoffe, daß dieser neu entdeckte Körper in der Folge als ein wirksames Arzeneymittel, in den Fällen wo man sich der Aether u. s. w. bedient, soll angewendet werden können.

P. S.

Sollte dieses Product vielleicht mit dem von Clement und Desormes angezeigten Schwefelkohlenstoff über-

einstimmend gefunden werden, so dürfte ich doch wohl seit 1796 auf die frühere Entdeckung Anspruch machen, welches mir übrigens ziemlich gleichgültig ist. Um so besser, wenn eine Thatsache auf ganz verschiedenen Wegen durch gleichzeitige Bearbeiter, die in keiner Verbindung weiter stehen, entdeckt wird. *)

Anhang zu vorstehender Abhandlung. Vom Ober-Medicinalrath Klaproth.

Vorstehender interessante Aufsatz über eine merkwürdige Substanz veranlaßt mich, eines schon vor mehreren Jahren, durch die Destillation eines verkieseten Holzes erhaltenen, Products mit Wenigem zu erwähnen.

In der Weißwasserschen Forst, bey Mußkau in der Lausitz, unweit des dasigen Alaunwerks, findet sich in einer Tiefe von $1\frac{1}{2}$ Lachter, ein $\frac{1}{4}$ Lachter mächtiges Lager von Braunkohle, in welchem Aeste, Wurzeln und Knorren vorkommen, die gänzlich in Schwefelkies übergegangen sind.

Um zu erfahren, ob dieser Kies zur Schwefelgewinnung tauge, wurde damit eine steinerne Retorte gefüllt, und diese zur Destillation aus freyem Feuer vorgerichtet. Statt eines concreten Schwefels ging eine tropfbare Flüs-

*) Ich habe bereits bey Gelegenheit der in Scherers Journal der Chemie B. 10. H. 59. gelieferten Uebersetzung der Abhandlung von Clement und Desormes S. 528 auf diese Entdeckung des Herrn Prof. Lampadius hingewiesen, und es freut mich, den dort geäußerten Wunsch, daß er sie weiter verfolgen mögte, jetzt in Erfüllung gehen zu sehen. G.

sigkeit über, die sich als ein schweres braunes Oel in der Vorlage unter dem vorgeschlagenen Wasser sammelte. Als ich nach einigen Tagen diese blartige Flüssigkeit näher prüfen wollte, fand ich sie gänzlich zu bräunlich gelben, kleinen, glänzenden, durchscheinenden Schwefelkrystallen angeschossen, die, gleich dem natürlichen krystallisirten Schwefel, ein langgezogenes Octaëdron bildeten.

In einem mäßig erhitzten Porcellainscherben schmolzen sie zur schwarzen zähen Masse, die sich entzündete, und mit der gewöhnlichen Schwefelflamme, unter Verbreitung des erstickenden Geruchs, verbrannte; mit Hinterlassung eines Rückstandes, der zuletzt kohlenartig, bis auf einige Stäubchen lockerer brauner Asche, verglimmte. [6]) Vielleicht war in jenem Product der Destillation die, in vorstehender Abhandlung vom Herrn Prof. Lampadius unter dem einstweiligen Nahmen Schwefelalkohol beschriebene, sehr merkwürdige Flüssigkeit enthalten; die aber, beym freyen Zutritt der Luft, sich verflüchtigt, und diesen, wie es scheint, durch einen kleinen Antheil chemisch damit verbundener Kohle, modificirten Schwefel zurück gelassen hat.

6) Ich habe das Vergnügen gehabt, in Herrn O. M. R. Klaproths Laboratorium sowohl dieses Product und das angezeigte Verhalten desselben, als auch das des Herrn Professor Lampadius kennen zu lernen, welches derselbe an Herrn Klaproth gesandt hatte. Letzteres zeigte alle oben angezeigten Eigenschaften, nur konnten wir nicht die unter 8. angezeigte, wenigstens in Hinsicht auf das essigsaure Bley nicht, wahrnehmen, wiewohl das Wasser stark nach dem Schwefel-Alkohol schmeckte. G.

II.

Verhandlungen über den Salzäther.

I. Anleitung, den wahren Salzäther leicht und sicher zu bereiten.

Von Fr. Hr. Basse in Hameln.

Auf besonderes Ersuchen des Herrn Gehlen in Berlin theile ich hier noch einmahl eine Methode mit, nach welcher ich kürzlich den Salzäther in Menge erhalten habe. Schon vor einigen Jahren gab ich in den chemischen Annalen des Herrn Bergraths v. Crell [1]) eine Vorschrift zur Bereitung dieses Aethers. Ich theilte dort alle Handgriffe so umständlich und bestimmt mit, als sie mir für geübte Arbeiter erforderlich schienen. Zu meinem nicht geringen Verdrusse habe ich inzwischen erfahren müssen, daß es dennoch geschickten Männern nicht hat gelingen wollen, Salzäther auf diese Weise zu erhalten.

Herr Suersen in Kiel war der erste, der das Mißglücken des Versuchs öffentlich bekannt machte. [2]) Er ließ sich dabey das Versehen zu Schulden kommen, daß er zu seiner Arbeit einen fünf Procent Wasser haltenden Weingeist

1) 1801. B. 1. S. 361.

2) Vergl. Scherers J. d. Chem. B. 7. S. 703.

verwandte, was meine Vorschrift verbietet. Vergleicht man daher sein Verfahren mit dem meinigen, so beantwortet es sich von selbst, warum sein Versuch mißlang. Seine Notiz beantwortete ich dahin, daß ich ihn aufmerksam auf sein Versehen machte [3]). Ob er den Versuch wiederhohlt hat und glücklicher als das erste Mahl gewesen ist, kann ich nicht sagen, weil er seitdem nichts weiter davon erwähnt.

Der Herausgeber des in der Hofmannschen Buchhandlung zu Weimar erschienenen Taschenbuchs für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1803, hat, gleich Herrn Süersen, einen Salzäther nach meiner Vorschrift nicht erhalten können. Inzwischen wage ich es kaum zu glauben, daß ein sich so berühmt gemachter Mann, als der wohl bekannte Verfasser jenes Journals ist, ein Versehen bey der Procedur hätte begehen können; und doch ist und kann es nicht anders seyn, weil er sonst den Salzäther eben so gut als ich dargestellt haben würde. Er handelt über diesen Gegenstand ziemlich weitläufig und führt einige Versuche an, die er nach meiner Vorschrift angestellt haben will. Das Resultat von allem diesem ist aber, daß der gehoffte Salzäther ausblieb. Doch zweifelt er keines Weges, daß er auf diese Weise erhalten werden könne. —

Ich habe diese Methode zu mehreren Mahlen wiederhohlt und immer Aether, bald in geringerer, bald in größerer Quantität dargestellt, und dies hat mich völlig überzeugt, daß andere Personen die Arbeit nicht mit der Vorsicht verrichten müssen, die ich dabey anwende.

3) Vergl. Scherers J. d. Chem. B. 9. S. 580.

Diese wiederhohlten Arbeiten sind jedoch von gutem Nutzen für die Bereitungsart des Salzäthers gewesen und haben den Satz bestätigt, daß man um so vertrauter mit einer und derselben Arbeit werde, Fehler zu vermeiden und Manipulationen zu verbessern lerne, je öfterer man sie verrichte.

Um den Wunsch des Herrn Gehlen zu erfüllen, ihm aus dem hiesigen Vorrathe einige Loth Salzäther zu überschicken, und damit ich diesen Aufsatz entwerfen könnte, habe ich in diesen Tagen den Aether wieder bereitet und bey dieser Gelegenheit einige Aenderungen in der Verfahrungsart gemacht, die dem Zwecke sehr entsprochen haben und durch deren Hülfe ein Jeder den Salzäther wird bereiten können, wenn er nur mit einiger Aufmerksamkeit die Operation unternimmt und die folgende Vorschrift genau befolgt. Es soll mich herzlich freuen, wenn auch diejenigen, denen die Darstellung des Salzäthers bis jetzt mißlungen ist, ihn nun werden bereiten können, dann darf ich zuversichtlich hoffen, daß der Herr Verfasser des oben gedachten Almanachs im nächsten Jahrgange bekennen werde, daß er bey der Procedur des Salzäthers gefehlt habe.

Auf folgende Cautelen mache ich nochmals Jeden, der die Bereitung des Salzäthers unternehmen will, aufmerksam.

1. Zum Kochsalze wähle man ein solches, das an der Luft trocken bleibt und von einer regelmäßigen Krystallisation ist. Sechs Pfunde desselben werden in einen Schmelztiegel geschüttet, dieser in einen gut ziehenden Windofen gesetzt, mit Kohlen umgeben und das Salz eine Stunde hindurch im Flusse erhalten, damit alle Feuchtig-

keit entfernt werde. Man gießt hierauf das Salz in einen erwärmten Mörser, stößt es, sobald es erhärtet ist, zu einem mäßig feinen Pulver und hebt dieses in einer gut verstopften Flasche auf.

2. Da es bey der Bereitung des Salzäthers so sehr darauf ankommt, daß jede Wäßrigkeit der Requisite möglichst vermieden werde; so ist in dieser Rücksicht die Nordhäuser Schwefelsäure der Englischen vorzuziehen, weil man jene immer in einem weit dichtern Zustande erhält, als diese. Die von mir gebrauchte Schwefelsäure war im Verhältniß zum destillirten Wasser von 1,910 specifischer Schwere.

3. Aus welchen Früchten der Weingeist bereitet ist, ist völlig gleich. Ich habe Kornbranntwein dazu angewandt, den ich zuvor mit Kohlenpulver gereinigt und dann zu mehreren Mahlen über salzsauren Kalk [4]) abgezogen hatte. Seine specifische Schwere betrug im Verhältniß zum Wasser 0,800.

Eines solchen Weingeistes nehme man zwey Pfunde [5]), gieße ihn in einen gläsernen Kolben mit einer engen Oeffnung, damit er mit einem Korke verschlossen werden könne, und trage in kleinen Antheilen nach und nach eben so viel

4) Der salzsaure Kalk ist ein vortreffliches und das beste Mittel, um den Weingeist auf das allerhöchste zu entwässern. Pottasche und lebendiger Kalk stehen ihm hierin weit nach. Vom Kalke nimmt der Weingeist einen widerlichen Geruch und Geschmack an, und beyde zerlegen ihn bey jedesmahliger Destillation mehr oder weniger. B.

5) Um so größer die Quantität ist, die man bearbeitet, um desto eher darf man auf einen glücklichen Erfolg rechnen. B.

Schwefelsäure von oben bemerkter specifischer Schwere so hinzu, daß der Weingeist nicht davon erhitzt und kaum erwärmt werde, wobey man nach jedesmaligem Hinzutragen den Kolben sorgfältig verschließen muß, damit die Feuchtigkeit der Luft nicht hinzudringen könne.

Sobald diese Arbeit beendigt ist, werden vier Pfunde des geschmolzenen Kochsalzes in eine trockne und geräumige Retorte geschüttet, der Weingeist mit der Säure darauf gegossen, in eine Sandkapelle gebracht und ein trockner Kolben vorgelegt. Beym Verkitten des Kolbens, wozu man sich eines Kitts, aus Käse und Kalk gefertigt, bedienen muß, bringe man eine dünne Glas- oder Thermometerröhre von einer nicht zu engen Oeffnung, der man die Gestalt des nebenstehenden Zeichens (⌐) gegeben hat und die von etwa 10 Zoll Länge seyn muß, so zwischen der Fuge des Kolbens und der Retorte an, daß der kurze Schenkel der Glasröhre in den Kolben reicht, der lange hingegen unterhalb des Retortenhalses perpendiculair herabhängt. Eine solche Ableitungsröhre muß deshalb angebracht werden, damit man dem sich entwickelnden elastischen salzsauren Gas einen Ausweg verschafft, weil es sonst den Kitt oder gar die Gefäße mit Gewalt zersprengen würde. Die Verkittung wird dann durchaus luftdicht gemacht. Die herabhängende Glasröhre bringt man in ein längliches Glas, worin einige Unzen des oben erwähnten Weingeistes enthalten sind; das salzsaure Gas fängt sich hierin auf und geht nicht verloren.

Man gebe ein sehr schwaches Feuer, daß der Sand im Innern der Kapelle nur bis auf 60° Reaumur erwärmt werde und destillire bey dieser Temperatur zwey

Pfunde Flüssigkeit über. Diese nehme man ab, wenn die Retorte erkaltet ist, und gieße sie in dieselbe zurück. Es werden hierauf 16 Unzen reines Wasser in dem Kolben vorgeschlagen, und dieser, wie vorhin, mit der Ableitungsröhre versehen, vorgekittet. An die Ableitungsröhre wird jetzt, Statt des Weingeistes, ein Glas mit reinem Wasser gebracht und darin die salzsauren Dämpfe aufgefangen [6].

Bey sehr gelinder Wärme, etwa 50° R., werden abermals 16 bis 18 Unzen Flüssigkeit überdestillirt, das Destillat dann abgenommen, schnell in eine Flasche gegossen, verkorkt und einige Minuten in Ruhe gestellt. Den Salzäther, der 5 bis 6 Unzen an Gewicht betragen wird, nimmt man mittelst eines Scheidetrichters behutsam ab und gießt ihn in ein Glas mit eingeriebenem und genau schließendem Stöpsel. Durch einen geringen Zusatz von kaustischem Ammonium wird der Aether sehr leicht und ohne den geringsten Nachtheil von der anhängenden Salzsäure befreyet.

Auf den Rückstand in der Retorte werden nochmals 8 Unzen Weingeist und eben so viel Schwefelsäure gegeben; auch wird derjenige Weingeist hinzugesetzt, worin man das salzsaure Gas aufgefangen hat. Man legt einen andern und trocknen Kolben vor, und verfährt übrigens damit wie vorhin. Man erhält hierdurch abermals einige Unzen des schönsten Salzäthers. Will man diese Arbeit noch ein Mahl wiederhohlen: so ist es hinreichend, wenn man 5 bis 6

6) Wenn man in dieses Wasser so viel salzsaures Gas gehen läßt, als es verschlucken will und kann; so erhält man eine sehr gute rauchende Salzsäure. B.

Unzen Weingeist ohne Schwefelsäure dazu nimmt und diese einige Mahle rectificirt und bey der letzten Rectification durch Vorschlagen des Wassers den Salzäther abscheidet.

Diese vorbeschriebene Methode, den Salzäther zu bereiten, unterscheidet sich von der in den chemischen Annalen mitgetheilten nur darin, daß ich hier den Salzäther nicht wie dort, durch Kali und Wasser, abscheide; sondern bey der zweyten Destillation das Wasser zum Abscheiden desselben vorschlage. Ich bekenne, daß jene Methode zu tadeln ist. Durch das Sättigen des sauren und den Aether enthaltenden Destillats erzeugt sich ein heftiges Aufbrausen, wodurch ein großer Theil Aether verflüchtiget wird, zumahl da sich die Mischung auch erhitzt, und so verloren gehet. Dieses kann aber nicht geschehen, wenn das Wasser im Kolben vorgeschlagen ist. Der unveränderte Weingeist und die Salzsäure vereinigen sich dann ganz unmerkbar mit dem Wasser und der Salzäther scheidet sich ab. Es ist daher einleuchtend, daß man hier ein ungleich größeres Quantum desselben erhalten müsse, wie dort.

Es liegt vielleicht in der der Salzsäure eigenen Flüchtigkeit, daß sie sich nicht so leicht und gern als die Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure zur Aetherbildung anwenden läßt. Die concentrirte Schwefelsäure entbindet sie in einem luftförmigen Zustande, ein großer Theil derselben entweicht in dieser Art vor und während der Destillation des Salzäthers. Da der Salzäther selbst von äußerst flüchtiger Natur ist; so kann es nicht fehlen, daß die luftförmige Salzsäure vielen Salzäther, vielleicht den größesten Theil, mit sich fort reißen werde. Ein Umstand, worauf

meine gegnerischen Experimentatoren nicht geachtet zu haben scheinen.

Durch diese Anleitung hoffe ich jeden in den Stand gesetzt zu haben, den Salzäther selbst bereiten zu können. Sollte dennoch jemand seyn, der ihn nicht erhalten könnte; so müßte man dies seiner Ungeschicklichkeit in practischen Arbeiten beymessen. Auf weitere Erörterungen lasse ich mich für die Folge nicht mehr ein. Finde ich aber bey wiederhohlter Arbeit noch Verbesserungen in der Procedur, so will ich sie in diesem Journal bekannt machen.

II.

Bemerkungen über die Aetherarten; besonders über den Basse'schen Salzäther.

Von Adolph Ferdinand Gehlen.

Unsere Kenntniß desjenigen, was bey Bildung der Aetherarten vorgeht, ist eben so schwankend als unvollständig. Dies wird Jeder zugeben, dem auch nur die vorzüglichsten von den zahlreichen Verhandlungen darüber im Gedächtniß sind, der sie in sich selbst prüfte und untereinander verglich, der dazu noch Versuche anstellte und nun die Erscheinungen gegen die davon gegebenen Erklärungen hielt. Der Ursachen dieser Mangelhaftigkeit sind mehrere.

1. Fast alle, die sich bisher mit der Untersuchung dieses interessanten Gegenstandes beschäftigten, brachten ab-
weichungsarten zu derselben mit und legten sie

ihren Theorien zum Grunde. Bey näherer Prüfung müssen diese dann unzureichend erscheinen (da, wie ich hier und zu dieser Zeit voraussetzen darf, ihre Basis unzureichend ist); denn obgleich man in der Chemie sich einer atomistischen Sprache bedient, indem man Thatsachen ausdrückt, da, wo man nur Erscheinungen erzählen kann: so darf doch die Sprache nicht über die Vorstellungen herrschen, sondern man muß durch letztere die erstere berichtigen, damit sie jene getreu ausspreche.

2. Sehr viele, oft ohne sich auf Versuche zu stützen, stellten nach einseitigen Ansichten ein Princip der Aetherbildung auf, aus welchem sie, wohl oder übel, alle Erscheinungen bey derselben, eben so einseitig herleiteten: anstatt umgekehrt in den genau und in gehörigem Umfange beobachteten und richtig abgeleiteten Erscheinungen ein solches Princip, wenn es Statt findet, aufzusuchen; sie hegten das Vorurtheil, es gebe einen Normaläther, von dem alle nur unbedeutende Modificationen wären, ohne jedoch ihre Begriffe darüber gehörig zu entwickeln und einen solchen Normaläther anzugeben, noch viel weniger ihn als solchen zu erweisen.

3. Man hat die Versuche über die Aetherarten bis jetzt noch nicht mit reinen Materialien angestellt, das heißt, nicht mit absolutem Alkohol, nicht mit absoluten Säuren, sondern immer nur mit mehr oder weniger gewässerten. Bey Aufstellung der Theorie einer Klasse von Erscheinungen aber ist Reinheit der Materialien, durch welche jene Erscheinungen bewirkt werden, das erste Bedingniß, sobald man bey Erklärung derselben nicht, wie es denn wirklich nicht geschah, auf jene fremden Beymischungen Rücksicht

nimmt, sondern sie als von den absoluten Massen bewirkt ansieht.

4. Endlich so sind, wovon man hätte ausgehen sollen, noch nicht die Bestandtheile des absoluten Alkohols und der verschiedenen absoluten Aetherarten qualitativ und noch weniger quantitativ genau bestimmt worden. Nur erst, wenn dies und zwar bey allen nach einer und derselben Methode geschehen seyn wird, werden wir, verbunden mit den Erscheinungen, die sich bey der Entstehung jeder Aetherart wahrnehmen lassen, die Data zu einer Theorie dieser Entstehung haben. Die genaue und vollständige Kenntniß des absoluten Alkohols, der Säuren (so weit sie bis jetzt bey diesen möglich ist) und der durch beyde dargestellten Aether muß diesen Theorien zur Basis dienen.

Nach diesen Sätzen will ich nun einige Bemerkungen über die Theorie machen, welche der Bürger Fourcroy von dem durch Schwefelsäure bereiteten Aether gegeben hat: Theils weil er bey Entwerfung derselben sich auf von ihm mit Vauquelin angestellte Versuche stützte, Theils weil sie wirklich von sehr vielen Chemikern als die beyfallswürdigste gefunden worden, besonders seitdem Rose durch genaue Versuche bewies, daß aus reinem, durch Schwefelsäure bereiteten Aether kein Schwefel unter irgend einer Form dargestellt werden könne, wiewohl diese Beobachtung eigentlich gar nicht für die Richtigkeit jener Theorie sprechen konnte, wenn gleich das Entgegengesetzte ihre Unrichtigkeit dargethan hätte.

Fourcroy's Theorie der Bildung eines Aethers durch Schwefelsäure, läßt sich auf zwey Puncte zurückführen.

Erstens soll die Schwefelsäure durch ihre große Verwandt-

wandtschaft (Fourcroy gebraucht diesen Begriff immer constitutiv als Ursache von Erscheinungen, wovon er nur bildlicher Ausdruck ist.) zum Wasser einen Theil des Säurestoffs und Wasserstoffs im Alkohol bestimmen, zu Wasser zusammen zu treten, wodurch Ausscheidung eines Theils Kohlenstoffs bewirkt und ein neues abgeändertes Verhältniß dieser drey genannten Stoffe, d. i. Aether, dargestellt wird. Hier darf man aber fragen: bildet die Schwefelsäure das Wasser zu dem Zwecke, um sich mit demselben verbinden, ihre Verwandtschaft dazu befriedigen zu können? oder verbindet sie sich damit, weil es durch die Reaction ihrer selbst und des Alkohols gebildet worden ist, und es sich ihr also ganz ungebeten, wiewohl sehr motivirt darbietet? so wie der Vogel fliegt, weil er Federn bekommen, nicht Federn erhalten hat, damit er fliegen solle. Giebt es nicht mehrere Körper, die eine sehr nahe Verwandschaft zum Wasser haben, und doch den Alkohol nicht in Aether verwandeln? Der salzsaure Kalk, wenn er durch Schmelzen aller Wäßrigkeit beraubt worden ist, löset sich äußerst leicht im Wasser auf und zieht bey gleicher Oberfläche in gegebener Zeit weit mehr Wasser aus der Atmosphäre an, als die Schwefelsäure, (was hat man sonst noch für Gründe für die große Verwandtschaft der letztern zum Wasser?) und dennoch bleibt nach Richter der absolute Alkohol auch nach mehrmaligem Abziehen über geschmolzenen salzsauren Kalk, absoluter Alkohol und wird nicht in Aether umgeändert.

Ich glaube, diese Bemerkungen werden hinreichend seyn, zu zeigen, daß der von Fourcroy angegebene Grund der Aetherbildung durch Schwefelsäure nicht der wahre

seyn könne. Aber ich kann noch eine Beobachtung anführen, die ihm geradezu widerspricht, nähmlich die: daß durch Zersetzung des Alkohols sich gar kein Sauerstoff darstellen lasse. Hermbstädt fand, daß, wenn man absoluten Alkohol vermittelst des Durchtreibens durch eine glühende kupferne Röhre zersetzt, man bloß Kohle und Wasserstoffgas, ohne eine Spur von Kohlensäure erhalte, welche letztere sogleich vorhanden sey, wenn man gewässerten Alkohol zu diesem Versuch anwende [1]).

Ein anderer Grund, welchen Fourcroy von der Aetherbildung angiebt, ist der: daß die Schwefelsäure den Alkohol so fixire, daß er sich erst bey einem Grade der Hitze verflüchtige, der den seines Siedepunkts um viel übersteigt.

1) S. dessen Uebers. von Lavoisier's Chem. 2te Aufl. B. 1. S. 188. Diese Beobachtung würde Statt aller andern Gründe schon für sich gegen Fourcroy's Theorie beweisen können. Nur ich will aus dem Grunde noch nicht fest darauf bestehen, weil nicht bemerkt ist, ob die glühende Röhre mit einer Kühlanstalt verbunden gewesen, wie es nicht scheint, wie es aber durchaus nöthig ist, um über das Resultat der Zersetzung des absoluten Alkohols zu entscheiden, da, wenn auch keine Kohlensäure, demungeachtet Wasser oder eine andere flüssige Säure daraus hervorgehen könnte. Wäre dies nicht der Fall, so wäre es interessant, absoluten Alkohol mit absolutem (ich habe wohl nicht nöthig zu bemerken, daß diese Ausdrück immer nur relativ verstanden werden können) Kali unter den nöthigen Rücksichten zu behandeln. Wie bekannt, entstehen durch Reaction des gewöhnlichen zur Trockne abgedunsteten kaustischen Kali und höchst rectificirtem Weingeist, Kohlensäure, und, wie Hermbstädt schon lange gezeigt hat, eine essigähnliche Säure, daher, beyläufig gesagt, das durch Weingeist dargestellte, sogenannte reine Kali, keinesweges als so rein zu betrachten und zu gebrauchen ist, wie besonders französische Chemiker es unbedingt thun.

In diesem höhern Hitzgrade widerfahre ihm nun, was man an andern Flüssigkeiten, wenn sie schnell über ihren Siedpunkt, oder an organischen Producten, wenn sie über den Siedpunkt des Wassers erhitzt werden, bemerke: er werde zerlegt, seine Bestandtheile treten in neuen Verhältnissen zusammen und bilden Aether.

So wie der Satz ausgedruckt ist, kann man ihn nicht für richtig erkennen. Fourcroy fehlt darin, daß er das aus Alkohol und Schwefelsäure entstandene Gemisch immer noch als Alkohol + Schwefelsäure ansieht. Wirkte hier nur der höhere Wärmegrad, wie in den als Beyspiel angeführten Fällen und diente die Schwefelsäure bloß dazu, den Alkohol zu figiren (von welcher Figirung man sich nach Fourcroy's Vorstellungsart keinen deutlichen Begriff machen kann): so müßte der Alkohol auch in andern ähnlichen Fällen zersetzt werden. Das Wasser, wenn es zu gleichen Theilen dem Alkohol beygemischt wird; der geglühte salzsaure Kalk, wenn man damit in der Wärme den absoluten Alkohol sättigt, figiren (um mit Fourcroy zu reden) diesen dermaßen, daß die Hitze, in welcher die Gemische sieden, weit über den Siedpunkt des absoluten Alkohols geht, und doch erhält man im erstern Fall nur gewässerten, im andern Fall absoluten Alkohol wieder und keinen Aether oder ein anderes Product einer Zersetzung des Alkohols.

Was sich aber weiter noch gegen Fourcroy's Theorie einwenden läßt, ist: daß, wie Proust gezeigt hat, die bey der Aetherbildung durch Schwefelsäure ausgeschiedene schwarze Substanz sich nicht wie Kohle, sondern wie ein Harz verhält. Diese interessante Beobachtung ist es, welche

in Verbindung mit den oben geforderten Präliminarien über die Bildung des Aethers durch Schwefelsäure Licht verbreiten wird.

Ich werde die weitere Entwickelung dieses Gegenstandes den Chemikern vorlegen, sobald meine Lage es mir erlaubt haben wird, die deshalb angestellten Versuche, welche nicht wenig kostbar sind, nach allen Rücksichten zu vervielfältigen. Ich wende mich jetzt zu denjenigen, welche ich über den Bassischen Salzäther angestellt habe. Schon früher wünschte ich, mich sowohl über den Grund der zwischen so geschickten Chemikern Statt findenden Differenz in Hinsicht der wirklichen Erzeugung dieses Aethers, so wie über die Erscheinungen bey derselben und die Eigenschaften dieses Aethers zu belehren, als mich die eingetretene kältere Jahrszeit und eine von Herrn Bassi mir gütig überschickte Quantität seines Aethers dazu in den Stand setzten.

Um einen Standpunkt zur Vergleichung zu haben, beschloß ich, den schon sonst bekannten, vermittelst des salzsauren oxygenirten Zinns zu erhaltenden Salzäther zu bereiten und stellte daher folgenden Proceß an:

I.

a. In vier Unzen absoluten Alkohol, der sich in einer Tubulatretorte befand, welche mit einer luftdicht angekitteten Vorlage, aus der eine Sförmig gebogene Röhre in die pneumatische Wanne ging, versehen war, wurden nach und nach vier Unzen und zwey Drachmen so genannter Spiritus fumans Libavii gegossen. Das Gemisch erhitzte sich nur mäßig und nahm zuletzt eine bräunlichgelbe Farbe

an; nach gänzlichem Erkalten hatte sich eine krystallinische Rinde an die Wände der Retorte abgesetzt.

b. Nach zwey Tagen wurde das Gemisch der Destillation unterworfen. Wie es heiß wurde, löste sich die krystallinische Rinde auf, die Flüssigkeit wurde ganz klar und ihre Farbe dunkler, was weiterhin noch mehr zunahm. Zugleich fing ein Gas an, in großen Blasen überzugehen die immer schneller folgten, so wie die Flüssigkeit zum Sieden kam. Nach kurzem Sieden entwickelte sich kein Gas weiter; es destillirte Flüssigkeit in dichten Streifen. Nachdem gegen eine Unze übergegangen seyn mochte, fing wieder ein Gas sich zu entbinden an, welches unter einem weißen Nebel, der sich in der Retorte verbreitete und zum Theil überdestillirte, in kleinen schnell auf einander folgenden Blasen überging, und in mit Wasser gefüllte Gläser aufgefangen wurde. Wie etwa drey Unzen Flüssigkeit übergegangen waren, hörte die Gasentbindung wieder auf, die Aetherstreifen verloren sich und es gaben sich die Anzeigen eines in dem Destillir-Apparat entstehenden luftverdünnten Raums zu erkennen, daher die Operation unterbrochen wurde.

c. Die übergegangene und abgenommene Flüssigkeit wog genau drey Unzen. Sie war sehr sauer; auf das Zugießen einer Auflösung von weinsteinsaurem Kali schied sich eine beträchtliche Menge Aether ab.

d. Auf den Rückstand in der Retorte, welcher dunkelbraun aussah, nach einigem Erkalten die stärkste Syrupskonsistenz erhalten hatte und zuletzt ganz erstarrt war, wurden wiederum eine Unze und zwey Drachmen absoluter Alkohol gegossen und wie vorher, jedoch ohne Anfügung des Gas-

rectificirt, bis der dritte Theil davon übergegangen war. Dieser besonders abgenommen, zeigte folgende Eigenschaften:

1) Sein specifisches Gewicht beträgt, mit dem Richterschen Cylinder-Areometer bestimmt, 1,805.

2) Er ist sehr flüchtig; in einer Temperatur von 640 F. in welcher das specifische Gewicht bestimmt wurde, entwickelten sich in dem Prüfungsgefäß viele Dunstbläschen, zum Theil von der Größe eines Stecknadelknopfs und größer.

3) Im Geruch zeigt er sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aether durch Schwefelsäure; sein Geschmack aber ist milder als bey diesem, fast etwas süßlich.

4) Er ist im Wasser schwer auflöslich; 24 Theile dieses waren noch nicht hinreichend, einen Theil Aether völlig aufzunehmen.

5) Er röthet nicht das Lackmuspapier.

6) Angezündet brennt er, wenn die Flamme klein ist und aus einer engen Oeffnung hervorkommt, mit schöner grüner Flamme und ohne Ruß abzusetzen; ist die Flamme aber groß und lebhaft, so hat sie eine gelbe nur unten grünlich blaue Farbe und setzt dann Ruß ab.

7) Während dieses Verbrennens entwickelten sich Dämpfe von Salzsäure, die unerträglich waren, wenn man Nase und Mund darüber hielt. Geschah das Verbrennen über salpetersaurer Silberauflösung und wurde während desselben die Flüssigkeit mit einem Glasstabe umgerührt, so entstand, ungeachtet immer noch salz-

saure Dämpfe fortgingen, ein sehr reichlicher Niederschlag von Hornsilber. [3])

8) Wurde salpetersaure Silberauflösung zu dem Aether oder zu einer Auflösung desselben in Wasser getröpfelt, so entstand ein nur kaum merkliches Opalisiren in letzterer und in ersterem wurde die Silberauflösung nur wenig trübe, zum Beweise, daß dieses Reagens unter diesen Umständen nicht sehr zersetzend auf den Aether wirke.

Diese Beobachtungen über die Beschaffenheit des durch salzsaures oxygenirtes Zinn dargestellten Aethers, besonders die Production der Salzsäure, schließen sich, wie man sehen wird, sehr gut an die über den Basse'schen Salzäther an.

II.

2. Es wurden 10 Unzen absoluter Alkohol mit eben so viel Nordhäuser rauchender Schwefelsäure von 1,860 specifischem Gewicht [4]) zur Vermeidung aller Erhitzung

3) Ich weiß nicht, wie es kommt, daß ich mich hier mit Herrn Professor Trommsdorff (s. d. Journal B. 2. S. 109.) in Differenz finde. Sollte dieser Aether unter verschiedenen Umständen so wesentlich verschieden ausfallen? — Von der Richtigkeit meiner Angaben hat sich übrigens auch Herr Assessor Rose überzeugt. Schon Scheele erwähnt des Salzsäuregehalts in dem durch salzsaures Wismuth erhaltenen Aether. Siehe seine Schriften B. 2. S. 308.

4) Ich konnte keine Schwefelsäure von größerm specifischen Gewicht erhalten und suchte daher eine Berlinische nach englischer Art bereitete von 1,840 durch die Destillation zu concentriren,

langsam und vorsichtig gemischt und die Mischung den folgenden Tag auf 24 Unzen geschmolzenes und gepülvertes, in einer Retorte enthaltenes Kochsalz gegossen. Die Retorte wurde vermittelst eines Kitts aus gebranntem Kalk und Eyweiß luftdicht mit einer tubulirten Vorlage versehen, die durch eine kleine, mit Wasser gefüllte Woulfsche Flasche auf gewöhnliche Art mit dem pneumatischen Apparat communicirte. Die Vorrichtung blieb bis zum folgenden Tage stehen, während welcher Zeit die Flüssigkeit sich großen Theils in das Kochsalz gezogen und letzteres sich beträchtlich ausgedehnt hatte, jedoch in einem festen Klumpen war.

b. Man setzte die Vorrichtung zur Destillation ein. Anfangs wurde gelindes Feuer gegeben, damit die Schwefelsäure nicht auf den Alkohol reagiren möchte, ehe sie auf das Kochsalz gewirkt hätte. Nachher wurde es bis zum ganz schwachen Sieden der Flüssigkeit verstärkt und so lange destillirt, bis der Rückstand in der Retorte trocken zu seyn schien.

c. Sobald als die Retorte warm wurde, fing ein Gas an, in großen Blasen, (die, so wie sie auf der Oberfläche des Wassers zerplatzten, einen weißen Nebel verbreiteten) überzugehen. Späterhin ging die Gasentbindung nach einem kurzen Stillstande in kleinen schnell auf einander folgenden Blasen vor sich und hielt bis zu Ende der Destillation an.

---

indem ich von 24 Unzen vierzehn Unzen abdestillirte. Allein der Rückstand hatte kein größeres specifisches Gewicht. Wegen der schwächern Schwefelsäure nahm ich vier Unzen Kochsalz mehr, damit dieses die Wässrigkeit absorbiren möchte.

d. Die übergegangene Flüssigkeit wurde in einer ähnlichen Vorrichtung wie in a. zur Rectification eingesetzt und bey gelinder Wärme die Hälfte davon abgezogen. Während dessen entwickelte sich wieder eine beträchtliche Menge Gas, welches zum Theil in der Mittelflasche absorbirt, zum Theil aufgefangen wurde. Die übergegangene Flüssigkeit wurde vorsichtig in ein, eben so viel destillirtes Wasser enthaltendes, Glas gegossen, so daß sie unvermischt darüber stehen blieb, sodann das Glas in Schnee gesetzt und von Zeit zu Zeit gelinde bewegt, damit sich die beyden Flüssigkeiten mischen möchten. Am Ende fand sich Aether abgeschieden, der mit dem Scheidetrichter abgenommen wurde, und eine Unze und drey Drachmen am Gewicht betrug.

e. Der erhaltene Aether wurde mit Auflösung von weinsteinsaurem Kali geschüttelt und dann mit einer eben so behandelten von andern Arbeiten gewonnenen Quantität zur Rectification eingelegt. Von der ganzen $3\frac{1}{2}$ Unze betragenden Menge wurden in der gelindesten Temperatur, so daß kaum einige Wärme mit der Hand zu fühlen war, zuerst $1\frac{1}{2}$ Unze, die sehr leicht übergingen, abgezogen. In diesem, gewiß sehr reinen Zustande verhielt sich der Aether folgender Gestalt:

1) Sein specifisches Gewicht verhält sich zu dem des reinen Wassers = 0,845 : 1000 [5]).

2) Dieses beträchtlichen specifischen Gewichts ungeachtet,

5) Der von Herrn Basse mir gütig übersandte hatte nur ein specifisches Gewicht von 0,820. Wahrscheinlich war dieser nicht rectificirt.

ist er äußerst flüchtig, und übertrifft darin jede andre Aetherart bey weitem, selbst auch noch den durch salzsaures Zinn bereiteten Salzäther. Schon in einer Temperatur von 10° R. sieht man in einem offenen Gläschen darin eine große Menge sehr feiner, schnell sich entbindenden Dunstbläschen, bey 15 — 16° aber verflüchtigt er sich schon in Blasen von der Größe eines Nadelknopfs bis einer Erbse.

3) Er hat einen feinen, ziemlich starken angenehmen Knoblauchgeruch und Geschmack [6]), welcher letztere zugleich offenbar süß ist. Wegen seiner Flüchtigkeit aber verwandelt er sich im Munde gleich mit Zischen in Dunst.

4) Im Wasser ist er noch schwerer auflöslich als der vorhin erwähnte Salzäther; er erfordert zu seiner gänzlichen Auflösung gegen 50 Theile Wasser. Die Auflösung schmeckt süß, dabey aber sehr kräftig, indem auch in dieser Verbindung die Elasticität des Aethers sehr wenig geschwächt wird, sondern er sich leicht in Dunstgestalt daraus trennt.

5) In Hinsicht seines Verhaltens gegen die salpetersaure Silberauflösung, so wie der Erscheinungen beym Verbrennen beträgt er sich ganz so, wie der vorhin beschriebene Salzäther, daher ich hier nicht wiederhohlen

6) Bey dem unrectificirten Aether ist dieser Geruch und Geschmack sehr stark. Auch ist er viel stärker in der bey der Rectification abgezogenen letztern Portion, als in der zuerst übergegangenen. Den Glasgefäßen, worin der Aether destillirt worden, hängt dieser Geruch lange an, wenn sie auch gut ausgespült und trocken geworden sind.

will. Nur die Anzeigen auf Salzsäure waren, so viel man es auf diese Art beurtheilen kann, beträchtlich stärker als bey jenem. — Vielleicht möchte von diesem größern Verhältniß an Salzsäure die größere Expansibilität, verbunden mit dem größern specifischen Gewicht abzuleiten seyn; daher letzteres auch bey der Rectification zunahm, wogegen es bey dem Aether durch Schwefelsäure abnimmt, je reiner er wird.

f. Das in c. erhaltene Gas betrug nach Abzug desjenigen, welches sich wie atmosphärische in den Gefäßen enthalten gewesene Luft betrug 167 Rheinl. Duod. Cub. Zoll. Durch Schütteln mit Kalkwasser wurde es zum Theil zerlegt und um 70 Cub. Zoll vermindert. Das Kalkwasser wurde getrübt und in den Flaschen setzte sich nach einiger Ruhe ein weißer Niederschlag ab, der jedoch mir nicht verhältnißmäßig zu seyn schien, um das ganze absorbirte Luftvolum für Kohlensäure halten zu können. Das übrig gebliebene Gas erhielt sich bey demselben Volum, selbst bey wiederhohltem Schütteln mit Kalkwasser und in sehr kalter Temperatur. Es war entzündlich und brannte mit einer ziemlich dichten Flamme von schön grüner oder gelblicher unten grünlichblauer Farbe, je nachdem die Flamme größer oder kleiner war. Während des Verbrennens verbreiteten sich salzsaure Dämpfe. Wurde die Flamme vermittelst einer dazu gemachten Vorrichtung in eine große Flasche mit atmosphärischer Luft geleitet, und die Flasche nachher in Kalkwasser gestellt, so geschah eine Absorbtion in der Flasche und Trübung durch kohlensauren Kalk.

Diese Beobachtungen zeigen, daß dieses Product eine gasförmige Mischung von Wasserstoff, Kohlenstoff und

Salzsäure sey, wie der oben gedachte Aether eine tropfbar flüssige dieser Art ist.

g. Das in d. erhaltene Gas betrug 107 Cubiczoll, nach Abzug der atmosphärischen Luft. Es wurde durch Kalkwasser nur wenig vermindert; der Rückstand verhielt sich im Verbrennen so, wie eben gedacht worden.

Es ist demnach unbestreitbar, daß man nach der von Herrn Basse oben angegebenen Methode einen wahren Salzäther erhalte. Ich erhielt ihn selbst durch eine Berlinische Schwefelsäure von 1,840, ungeachtet noch dazu etwas Wasser aus der Woulfschen Flasche in das Destillat übergegangen war, und die Menge desselben war bey Anwendung dieser Schwefelsäure selbst etwas größer, als in dem oben beschriebenen Versuch, die Quantität der erhaltenen Gasarten aber kleiner. Die Ursache, daß dieser Proceß mehreren Chemikern mißlungen ist, kann ich nur in der Abscheidungsmethode des Aethers finden, vorausgesetzt, daß sonst die Bedingungen des Herrn Basse erfüllt wurden. Mischt man das Rectificat geradezu mit Wasser oder gar mit einer alkalischen Lauge, so entsteht eine sehr starke Erhitzung und ein heftiges Aufbrausen, welches von dampfförmiger Entweichung des Aethers herrührt. Man muß sich daher, um dies zu vermeiden, der von Herrn Basse vorgeschriebenen Verfahrungsart bedienen, oder der von mir angegebenen, welche ich wählte, um die Erscheinungen besser beobachten zu können. Man muß bey letzterer jedoch etwas vorsichtig und behende zu Werke gehen.

Um eine Theorie der Bildung dieses Aethers aufzustellen, bieten die oben dargelegten Beobachtungen noch

nicht genug, hinlänglich scharf bestimmte, Data an. Man sieht sich nur dann im Stande, in jeder oder wenigstens sehr vieler Hinsicht zweckmäßig ausgedachte Versuche anzustellen, wenn man entweder durch vorausgegangene fremde Erfahrungen dazu in den Stand gesetzt wird, oder durch eigene Versuche mit dem zu behandelnden Gegenstande erst recht vertraut geworden ist. Ich würde daher auch meine Versuche in ihrer jetzigen Gestalt nicht bekannt machen, wenn ich mich jetzt im Stande sähe, sie zu vervollständigen und ich nicht glaubte, daß sie manche Bemerkungen darbieten, welche Andere in ihren Versuchen leiten können. Ich habe mich deshalb auch so kurz wie möglich gefaßt; das was ich gegeben habe, ist wenigstens richtig und mit mehr als zwey Augen beobachtet. Ein Anderer kann daher auf meine Versuche bauen und darf sie nicht von vorn anfangen, wenigstens nicht von vorn erzählen.

Da die nach beyden oben angegebenen Methoden erhaltenen Salzäther im Wesentlichen sich so sehr ähnlich sind; so wird wahrscheinlich auch die Aetiologie ihrer Entstehung analog seyn. Denn das wird wohl Niemand einfallen wollen, bey Bildung des Basse'schen Salzäthers die Schwefelsäure für wesentlich mitwirkend anzusehen. Hiergegen spricht die eben bemerkte Aehnlichkeit dieses und des mit Libavischem Geiste bereiteten Aethers 7), noch mehr

7) Was die Unwirksamkeit der Schwefelsäure ebenfalls beweiset, ist folgender Versuch: ich setzte zu 4 Unzen Alkohol, die mit salzsaurem Gas geschwängert worden, eine Mischung von 2 Unzen Nordhäuser Schwefelsäure und eben so viel Alkohol und destillirte das Gemisch zur Hälfte ab. Ich erhielt aber daraus nicht mehr Aether, wie in dem weiter unten bemerkten dritten

aber die Beobachtung Basse's: daß der mit salzsaurem Gas geschwängerte absolute Alkohol ebenfalls eben solchen Aether gebe [8]).

Ich habe diese Beobachtung bestätigt gefunden, indessen war ich in Hinsicht der Menge des erhaltenen Aethers nicht so glücklich als nach der obigen Verfahrungsart und wie Herr Basse gewesen ist. Dies lag gewiß daran, daß ich keine so concentrirte Schwefelsäure anwenden konnte, als jener zu seiner Disposition hatte. Man könnte glauben, daß dies mit den obigen Versuchen im Widerspruch stehe, da ich dort auch keine stärkere Schwefelsäure hatte. Dies ist aber nicht der Fall, weil ich dort mehr des geschmolzenen entwässerten Kochsalzes anwandte, als gegen das Verhältniß der Schwefelsäure nöthig war, und weil in jenen Fällen das Feuer bey weitem nicht so stark ist, als es seyn muß, um alles salzsaure Gas auszutreiben.

Ich will in der Kürze die von mir auf diese Art gemachten Versuche anführen. Da ich gleich Anfangs von meiner Schwefelsäure keinen sehr glücklichen Erfolg erwartete, so entband ich das salzsaure Gas mittelst des sauren schwefelsauren Kali, in einer Woulfschen Vorrichtung.

Versuch (von welchem jener Alkohol herrührte) mit salzsaurem Gas. Besonders ist, daß das ohne Erwärmung bereitete schwarzbraune Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure, sich mit dem salzsauren Alkohol gar nicht erhitzte, und die Farbe des nunmehr braunen Gemisches nach einigen Stunden ganz helle, beynahe ungefärbt geworden war, obgleich es in einem luftdichten Glase gewesen war, und sich bey Oeffnung desselben kein Anzeigen von Gasentbindung oder Gasabsorbtion zeigten.

8) Crells Annalen 1801. B. 1. S. 366.

Der Alkohol hatte um ein Drittheil in seinem Volum zugenommen, und seine Farbe war, nachdem er zwey Tage im verstopften Glase gestanden hatte, bräunlich geworden: aber, lag es nun daran, daß aus Versehen Statt der erforderlichen acht Unzen, zehn Unzen Alkohol in der Woulfschen Flasche vorgeschlagen worden waren, oder daß man, wie einige Anzeigen es mir wahrscheinlich machen, bey Anwendung des sauren schwefelsauren Kali in Hinsicht auf Ausschließung alles Wassers eben nicht gewinnt, ich konnte durch Rectification des salzsauren Alkohols und die andern mit Vorsicht angewandten Mittel keinen Aether absondern, und, was auffallend war, das erhaltene Product hatte nicht einmahl den auszeichnenden Knoblauchgeruch. — Ich suchte nun dadurch zum Zweck zu kommen, daß ich vermittelst einer Schwefelsäure von 1,840 sehr viel mehr salzsaures Gas in den Alkohol treten ließ, als Basse vorschreibt; nähmlich in acht Unzen absoluten Alkohol, der bey Rectification des vorigen schon etwas salzsaures Gas aufgenommen hatte, das durch zehn Unzen solcher Schwefelsäure entwickelte. Aber auch hier war der Erfolg nicht besser, jedoch war der Knoblauchgeruch sehr stark. — Zum dritten Mahl beobachtete ich mit Anwendung einer Nordhäuser Schwefelsäure von 1,860 die Bassesche Vorschrift. Das Rectificat roch nach Knoblauch, jedoch nicht so stark als das vorige, gab aber keinen Aether. Ich rectificirte es jetzt noch einmahl zur Hälfte, und nun schied sich unter Anwendung der gehörigen Mittel Aether ab, der aber von acht Unzen Alkohol kaum eine Drachme betrug.

Ich bediente mich zu den letztern Versuchen einer Vorrichtung, die aus einem Kolben bestand, in dessen Oeffnung

ein gläserner dreyschenklich-heberförmiger Trichter zum Eintragen der Schwefelsäure, und eine tubulirte Leitungsröhre eingekittet war, die in den in einer Woulfschen Flasche enthaltenen Alkohol ging, und mit dieser Flasche war eine zweyte, Wasser (zu folgenden Versuchen wäre lieber Barytwasser zu nehmen, weil man dann alle Producte besser sammeln könnte und des nachherigen Schüttelns des Gas mit Kalkwasser, wo dies nicht gut angeht, nicht bedürfte) enthaltende und mit der pneumatischen Wanne communicirende in Verbindung gesetzt. Dieser Vorrichtung könnte man sich sehr gut zu fernern Versuchen mit der concentrirtesten Schwefelsäure bedienen, denn die auf diese Art angestellten würden weit besser dazu dienen, alle Vorgänge bey der Salzäthererzeugung, frey von fremdem Einfluß zu beobachten. Ich bemerke hierzu nur noch, daß sich in allen erzählten Fällen, sowohl bey der Anschwängerung des Alkohols mit dem salzsauren Gas, als bey der Destillation dieses salzsauren Alkohols, mehr oder weniger jenes oben erwähnten Gas bildete.

Schließlich will ich noch kurz einiger Versuche erwähnen, die ich zur Vergleichung über den sogenannten schweren Salzäther anstellte:

Eine Mischung von 13 Unzen geschmolzenem Kochsalz, 6 Unzen schwarzem Manganesiumoxyd, absolutem Alkohol und Schwefelsäure, von jedem 10 Unzen, gaben bey der Destillation in einer pneumatischen Vorrichtung bis zur Trockne, ausser der in den Gefäßen enthaltenen Luft, keine Spur von Gas (ich überzeugte mich, da ich dies nicht, sondern vielmehr Production von kohlensaurem Gas erwartete, hiervon durch einen nochmahls mit kleinern Mengen

angestellten Versuch). Wahrscheinlich treten daher hier solche Verhältnisse ein, daß man nach der Einwirkung der oxygenirten Salzsäure auf absoluten Alkohol, viel Wasser und eine vegetabilische Säure darstellen kann. Von dem schweren Salzäther, der sich, wie bekannt, durch Wasser aus dem nach obiger Art erhaltenen Destillat, welches, wie ebenfalls bekannt, einen dem Salpeteräther ähnlichen Geruch hat, ausscheiden läßt, bemerke ich, daß er durch Rectification zerlegt wird. Die zuerst abgezogene Portion ist specifisch leichter als Wasser, die letztere schwerer (beyde vereinigt, ebenfalls schwerer), und der Rückstand in der Retorte ist dunkelbraun. Ich hatte nicht hinlängliche Mengen dieses Products, um das specifische Gewicht desselben und andere Eigenschaften zu untersuchen, was ich einer künftigen genaueren und umfassenderen Arbeit vorbehalte. In Hinsicht des, dem Salpeteräther ähnlichen, Geruchs dieses Products bemerkt Richter [9]), daß er wahrscheinlich von einem Salpeterstoffgehalt abzuleiten seyn möchte, der von dem Braunstein, welcher bekanntlich in der Hitze zuerst Salpeterstoffgas ausgebe, herrühren könne. Diese Analogie verdient immer verfolgt zu werden, da auch der mit bloßer Schwefelsäure, Alkohol und Braunstein bereitete Aether einen ähnlichen Geruch besitzt. Indessen muß ich bemerken, daß auch der Braunstein, der eine halbe Stunde scharf geglühet und also muthmaßlich seines Salpeterstoffgehalts beraubt worden, sogleich zu einer gleichen Arbeit verwandt, ein Product gab, welches einen eben solchen Geruch hatte.

9) Chemisches Handwörterbuch B. 4. S. 226.

12.

Bemerkungen über die Verschiedenheit des auf nassem und trocknem Wege bereiteten Schwefelkalks und die Natur dieser Präparate.

Von C. Roloff in Magdeburg.

Die Erfahrung, wie sehr großen Einfluß selbst kleine Abweichungen im Verfahren auf die Beschaffenheit der dadurch erhaltenen Producte haben, ist schon zu vielfältig gemacht worden, als daß nicht jeder Chemiker darauf aufmerksam seyn und es sich zum Gesetz machen sollte, Präparate, deren Bereitungsarten, obgleich bey analogen Aetiologien verschieden sind, zu prüfen, um sich zu überzeugen, ob auch wirklich eins dem andern ganz gleich ist.

Diese Erfahrung durch ein Beyspiel zu bestätigen, ist auch vorzüglich der Zweck gegenwärtiger Abhandlung.

In allen chemischen und pharmaceutischen Schriften, so viel deren mir wenigstens bekannt sind, in welchen vom Schwefelkalke (Sulfure de chaux) gehandelt und dessen Bereitungsart angegeben wird, findet man den auf nassem und trocknem Wege als analog und die Producte als ganz gleich angegeben. Bey Gelegenheit einiger

will. Nur die Anzeigen auf Salzsäure waren, so viel man es auf diese Art beurtheilen kann, beträchtlich stärker als bey jenem. — Vielleicht möchte von diesem größern Verhältniß an Salzsäure die größere Expansibilität, verbunden mit dem größern specifischen Gewicht abzuleiten seyn; daher letzteres auch bey der Rectification zunahm, wogegen es bey dem Aether durch Schwefelsäure abnimmt, je reiner er wird.

f. Das in c. erhaltene Gas betrug nach Abzug desjenigen, welches sich wie atmosphärische in den Gefäßen enthalten gewesene Luft betrug 167 Rheinl. Duod. Cub. Zoll. Durch Schütteln mit Kalkwasser wurde es zum Theil zerlegt und um 70 Cub. Zoll vermindert. Das Kalkwasser wurde getrübt und in den Flaschen setzte sich nach einiger Ruhe ein weißer Niederschlag ab, der jedoch mir nicht verhältnißmäßig zu seyn schien, um das ganze absorbirte Luftvolum für Kohlensäure halten zu können. Das übrig gebliebene Gas erhielt sich bey demselben Volum, selbst bey wiederhohltem Schütteln mit Kalkwasser und in sehr kalter Temperatur. Es war entzündlich und brannte mit einer ziemlich dichten Flamme von schön grüner oder gelblicher unten grünlichblauer Farbe, je nachdem die Flamme größer oder kleiner war. Während des Verbrennens verbreiteten sich salzsaure Dämpfe. Wurde die Flamme vermittelst einer dazu gemachten Vorrichtung in eine große Flasche mit atmosphärischer Luft geleitet, und die Flasche nachher in Kalkwasser gestellt, so geschah eine Absorbtion in der Flasche und Trübung durch kohlensauren Kalk.

Diese Beobachtungen zeigen, daß dieses Product eine gasförmige Mischung von Wasserstoff, Kohlenstoff und

erhaltene Auflösung war sehr dunkelgelb gefärbt und wurde mit B bezeichnet.

Sechster Versuch. Mit der Auflösung A wurde eine Kupferauflösung niedergeschlagen. Der entstandene Niederschlag war von schwarzbrauner Farbe.

Siebenter Versuch. Eben so wurde mit der Auflösung B verfahren, allein der Niederschlag hatte nur eine sehr blaßbraune Farbe, wodurch die Auflösung B den geringern Gehalt an Schwefelwasserstoff verrieth.

Achter Versuch. Die Auflösung A wurde durch Salzsäure zersetzt. Sie lieferte nur einen geringen Schwefelniederschlag, aber eine größere Menge Schwefelwasserstoffgas.

Neunter Versuch. Die Auflösung B eben so behandelt, lieferte dagegen eine größere Menge Schwefelniederschlag, aber nur ein Geringes von Schwefelwasserstoffgas.

Zehnter Versuch. Der Rückstand vom Versuch 4 wurde mit Salzsäure behandelt, wobey sich noch eine geringe Quantität Schwefelwasserstoffgas entwickelte, und ein Theil des Niederschlags aufgelöst wurde, welcher reiner Kalk war. Das Uebrige bestand aus schwefelsaurem Kalke, welcher sich durch salzsauren Baryt zu erkennen gab, und aus Schwefel, der über dem Feuer verbrannte.

Eilfter Versuch. Der Rückstand vom Versuch 5 wurde eben so behandelt, enthielt aber außer Kalk und schwefelsaurem Kalk keinen beygemischten Schwefel mehr.

Zwölfter Versuch. Vier Drachmen Kalk und zwey Drachmen Schwefel wurden in einem Kolben mit vier Unzen destillirtem Wasser übergossen und gelinde bis zur Trockne abgeraucht. Während des Abrauchens entwich eine große Menge Schwefelwasserstoffgas, und der erhaltene Schwefelkalk wog $5\frac{1}{2}$ Drachme.

Dreyzehnter Versuch. Dieser erhaltene Schwefelkalk wurde wie in Versuch 4 behandelt und lieferte die Resultate der Versuche 5, 7 und 9, nur mit dem Unterschiede, daß die Auflösung desselben noch weniger Schwefelwasserstoff enthielt, als die in Versuch 5 mit B bezeichnete.

Aus allen diesen Versuchen glaube ich das Resultat ziehen zu können, daß die Auflösung des auf nassem Wege bereiteten Schwefelkalks weit weniger Schwefelwasserstoff, als die des geglüheten, enthält, und die bis zur Trockne abgerauchte, beynahe gar keinen liefert; die Auflösung des durch Kochen bereiteten aber eine größere Menge Schwefel bey der Zersetzung durch eine Säure fallen läßt, als die des geglüheten. Man sieht daher auch leicht ein, daß in der Anwendung beyder Präparate eine große Verschiedenheit Statt finden muß. Ist es daher Absicht, in einer Auflösung des Schwefelkalks mehr Schwefelwasserstoff zu erhalten, wie dies bey der Anwendung desselben in Verbindung mit Säuren zu den künstlichen Schwefelbädern der Fall ist, so muß man den geglüheten wählen, den auf nassem Wege bereiteten aber da, wo man eine größere Menge Schwefel aufgelöst haben will, wie bey der Anwendung desselben zur Bereitung der Schwefelmilch.

Daß der auf nassem Wege bereitete Schwefelkalk zur Bereitung der Weinprobe nicht anwendbar ist, habe ich schon an einem andern Orte gezeigt. [1])

Die Ursache dieser Verschiedenheit der Präparate liegt nach meiner Meynung, wie auch obige mit denselben angestellte Versuche lehren, in der Bereitungsart derselben. Bey dem Glühen des Kalks und Schwefels wird durch die Zersetzung des in denselben befindlichen Wassers Schwefelwasserstoff gebildet, wovon nur ein geringer Theil frey wird, der übrige sich aber sogleich mit dem Kalke und dem übrigen Schwefel verbindet, um den Schwefelkalk, dessen resp. Bestandtheile Kalk, Schwefel und Schwefelwasserstoff sind, darzustellen.

Indem hier aber mehr Schwefelwasserstoff gebildet wird, als zu der dreyfachen Verbindung nöthig ist, so verbindet sie sich mit einem Theile desselben im Uebermaße, und scheidet Schwefel aus, welches Berthollet zuerst gezeigt hat. Der ausgeschiedene Schwefel sublimirt Theils, Theils bleibt er dem Schwefelkalke beygemengt, wie dies die Versuche 3 und 10 lehren.

Hieraus läßt sich auch die geringe Auflösbarkeit des geglühteten Schwefelkalks erklären, indem hier nach Verhältniß des naßbereiteten sich nur eine geringe Menge der dreyfachen Verbindung, welche im Wasser auflöslich ist, hingegen ein Uebermaß von Schwefelwasserstoff bilden kann. Bey dem naßbereiteten hingegen wird zwar auch Schwefelwasserstoff gebildet, jedoch geht dieser schon während dem

1) S. Scherers Journal der Chemie 58. Heft. S. 440. u. f.

Ihr Rauchen desselben wieder größten Theils verlohren, indem er dabey im Wasser aufgelöst wird, und vermöge seiner Elasticität, und der Verwandtschaft gegen die Luft aus demselben sogleich entweicht. Der bis zur Trockne abgerauchte Schwefelkalk kann also nur so viel Schwefelwasserstoff enthalten, als er durch die Summe der Verwandtschaft gegen denselben minus der Kraft der Elasticität desselben, binden kann, wobey kein Schwefel ausgeschieden wird, weil kein Uebermaß von Schwefelwasserstoff an den Schwefelkalk treten kann. Es ist daher auch eine größere Menge der gedachten im Wasser leicht auflöslichen dreyfachen Verbindung in demselben enthalten, und er kann eben daher auch bey der Zersetzung durch Säure eine größere Menge Schwefel fallen lassen.

Der Verschiedenheit dieser Präparate dient auch eine ähnliche Beobachtung des verewigten Grens, über den Baryt, zur Bestätigung. Dieser verdiente Chemiker führt ebenfalls von diesem an [2]), daß er auf nassem Wege nicht so stark auf den Schwefel wirke, und eine nur wenig Schwefelwasserstoff enthaltende Schwefelleber bilde.

Herr Prof. Scherer hat zwar auch unter dem geglüheten Schwefelkalke einen Unterschied gefunden [3]), je nachdem er ihn längere oder kürzere Zeit geglühet hatte; denn er bemerkte beym Uebergießen derselben mit Salzsäure, bey dem mit ätzendem Kalke bereiteten eine starke Lichtent-

2) S. dessen systemat. Handbuch der ges. Chemie, 2te Aufl. §. 614.

3) S. Grens neues Journal der Chemie, B. 1. S. 329.

wickelung und ein Fankensprühen, bey dem mit kohlensaurem Kalke bereiteten hingegen keine dieser Erscheinungen. Die Ursache hiervon scheint mir aber wohl die bey der Bereitung mit Austerschalen vorhandene Schwefelsäure zu seyn, welche erst durchs Glühen gänzlich fortgeschafft werden muß, ehe sich der Kalk mit dem Schwefel verbinden, und sich so viel Schwefelwasserstoff bilden kann, um jene Erscheinungen zu zeigen. Um dies zu bewirken, muß natürlich die Mischung des Schwefels mit dem kohlensauren Kalke länger geglühet werden, als die mit ätzendem Kalke, denn Jeder weiß, was für ein anhaltendes Feuer dazu gehört, um die Kohlensäure aus den Austerschalen zu verjagen. Deshalb ist es auch vorzüglicher, ätzenden Kalk anzuwenden, weil man alsdann ein immer gleichförmiges Präparat erhalten muß, und zwar würde ich gleiche Theile Kalk und Schwefel vorschlagen, weil bey dem Verhältnisse von zwey Theilen Kalk und einem Theile Schwefel zu viel Kalk, als überflüssig bey der Auflösung des Schwefelkalks zurückbleibt, wie dies die Versuche 10 und 16 beweisen.

Ich habe bisher in meinen Versuchen und den daraus entwickelten Theorien den Schwefelwasserstoff als präexistirend im Schwefelkalke und während der Bereitung desselben gebildet angenommen. Diese Meynung scheint zwar der Meynung und den Versuchen Fourcroy's, welche auch Bertholler in seiner Abhandlung über das Schwefelwasserstoffgas für beweisend hält, entgegen zu seyn, jedoch glaube ich, daß beyde Meynungen unter der gehörigen Einschränkung neben einander bestehen können; denn Fourcroy arbeitete mit Schwefelkali, und schloß von dem

Verhalten dieses auf alle übrigen Schwefelverbindungen. Folgende mit dem Schwefelkalk und Schwefelbaryt angestellten Versuche scheinen mir aber zu beweisen, daß sich diese Verbindungen dennoch anders verhalten, als das Schwefelkali, wenn man zugleich auf die Behauptung Bertholletts Rücksicht nimmt, daß sich desto mehr Schwefelwasserstoff bildet, je stärker die Basen der Schwefelverbindungen die Schwefelsäure, welche durch die Zersetzung des Wassers bey der Bereitung derselben entsteht, anziehen; weshalb auch der Schwefelbaryt die größte Menge Schwefelwasserstoff enthält.

Doch jetzt zu den Versuchen selbst:

Vierzehnter Versuch. Eine Mischung aus vier Drachmen Kalk und zwey Drachmen Schwefel wurden in einer gläsernen Retorte, welche mit dem pneumatischen Apparate in Verbindung stand, zwanzig Minuten zum Weißglühen gebracht. Es wurden dieselben Erscheinungen, wie bey Versuch 1. beobachtet, wobey etwas Schwefelwasserstoff aufgefangen wurde.

Funfzehnter Versuch. Ein Theil dieses eben bereiteten Schwefelkalks wurde durch trockene verglasete Borarsäure zersetzt, wobey die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgas keines Weges zu verkennen war.

Sechszehnter Versuch. Ein anderer Theil desselben Schwefelkalks wurde in wasserfreyem Aether, worin Boraxsäure aufgelöst war, (er brannte mit grüner Flamme) getragen, und auch hierbey entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas.

wickelung und ein Funkensprühen, bey dem mit kohlensaurem Kalke bereiteten hingegen keine dieser Erscheinungen. Die Ursache hiervon scheint mir aber wohl die bey der Bereitung mit Austerschalen vorhandene Schwefelsäure zu seyn, welche erst durchs Glühen gänzlich fortgeschafft werden muß, ehe sich der Kalk mit dem Schwefel verbinden, und sich so viel Schwefelwasserstoff bilden kann, um jene Erscheinungen zu zeigen. Um dies zu bewirken, muß natürlich die Mischung des Schwefels mit dem kohlensauren Kalke länger geglühet werden, als die mit ätzendem Kalke, denn Jeder weiß, was für ein anhaltendes Feuer dazu gehört, um die Kohlensäure aus den Austerschalen zu verjagen. Deshalb ist es auch vorzüglicher, ätzenden Kalk anzuwenden, weil man alsdann ein immer gleichförmiges Präparat erhalten muß, und zwar würde ich gleiche Theile Kalk und Schwefel vorschlagen, weil bey dem Verhältnisse von zwey Theilen Kalk und einem Theile Schwefel zu viel Kalk, als überflüssig bey der Auflösung des Schwefelkalks zurückbleibt, wie dies die Versuche 10 und 16 beweisen.

Ich habe bisher in meinen Versuchen und den daraus entwickelten Theorien den Schwefelwasserstoff als präexistirend im Schwefelkalke und während der Bereitung desselben gebildet angenommen. Diese Meynung scheint zwar der Meynung und den Versuchen Fourcroy's, welche auch Berthollet in seiner Abhandlung über das Schwefelwasserstoffgas für beweisend hält, entgegen zu seyn, jedoch glaube ich, daß beyde Meynungen unter der gehörigen Einschränkung neben einander bestehen können; denn Fourcroy arbeitete mit Schwefelkali, und schloß von dem

Verhalten dieses auf alle übrigen Schwefelverbindungen. Folgende mit dem Schwefelkalk und Schwefelbaryt angestellten Versuche scheinen mir aber zu beweisen, daß sich diese Verbindungen dennoch anders verhalten, als das Schwefelkali, wenn man zugleich auf die Behauptung Bertholletes Rücksicht nimmt, daß sich desto mehr Schwefelwasserstoff bildet, je stärker die Basen der Schwefelverbindungen die Schwefelsäure, welche durch die Zersetzung des Wassers bey der Bereitung derselben entsteht, anziehen; weshalb auch der Schwefelbaryt die größte Menge Schwefelwasserstoff enthält.

Doch jetzt zu den Versuchen selbst:

Vierzehnter Versuch. Eine Mischung aus vier Drachmen Kalk und zwey Drachmen Schwefel wurden in einer gläsernen Retorte, welche mit dem pneumatischen Apparate in Verbindung stand, zwanzig Minuten zum Weißglühen gebracht. Es wurden dieselben Erscheinungen, wie bey Versuch 1. beobachtet, wobey etwas Schwefelwasserstoff aufgefangen wurde.

Funfzehnter Versuch. Ein Theil dieses eben bereiteten Schwefelkalks wurde durch trockene verglasete Borarsäure zersetzt, wobey die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgas keines Weges zu verkennen war.

Sechszehnter Versuch. Ein anderer Theil desselben Schwefelkalks wurde in wasserfreyem Aether, worin Borarsäure aufgelöst war, (er brannte mit grüner Flamme) getragen, und auch hierbey entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas.

Kampher und verhielt sich im Brennen genau wie dieser. Jedoch hängt ihm noch immer viel Oel an, denn ob ich ihn gleich täglich in frisches Druckpapier einwickele, so erscheint dieses immer mit Oel durchzogen. Beym Brennen ist der saure und widerliche Nebengeruch stark auffallend.

Hagen.

Erfurt, den 3. Februar 1804.

Vergebens habe auch ich einen Theil der Versuche wiederhohlt, welche Chenevix zu dem Zweck führten, das sogenannte Palladium darzustellen: der Himmel mag wissen woran es liegt; sollte Chenevix bloß ein Zufall begünstiget haben? Alle Verbindungen, die ich erhalten habe, hatten keine Aehnlichkeit mit dem Palladium, welches mir Chenevix zeigte; und aus allen ließ sich durch bloßes Glühen das Quecksilber vollständig wieder abscheiden. Hätte ich die Schwierigkeiten vermuthen können, so würde ich ihn ersucht haben, bey seinem hiesigen Aufenthalte in meinem Laboratorium die Versuche anzustellen; vielleicht daß das ganze Gelingen on einem unbedeutend scheinenden Handgriff abhängt. Da Chenevix sich noch in Freyberg aufhält, so würde er uns alle sehr verpflichten, wenn er diesen Gegenstand nochmahls bearbeiten wollte, denn die Sache verdient es.

Fast alle Galläpfel enthalten ein Salz, dessen Basis der Kalk ist, und das sehr schwer von dem Tannin zu scheiden ist. Es spielt immer eine bedeutende Rolle, und manches, was auf Rechnung des Gerbestoffs gesetzt wird, läßt sich von diesem Kalksalze ableiten. Ich hoffe Ihnen nach einiger Zeit hierüber eine weitläufigere Untersuchung mittheilen zu können.

Von Winterl's angeblichen Entdeckungen dürfte sich wohl nichts bestätigen; nur einige Versuche habe ich angestellt — aber keine ähnlichen Resultate erhalten. Die Andronia habe ich nicht finden können, wenigstens nicht die Winterlsche Andronia. Ich habe mir verschiedene Sorten ungarischer Pottasche kommen lassen, um mit denselben Ingredienzen zu arbeiten, die Winterl hatte.

Winterl darf sich nicht beschweren, daß man seinen Irrthümern nicht huldiget — er überzeuge uns von der Wahrheit. Sehr viel würde Winterl gewinnen, wenn er an mehrere Chemiker, z. B. an Klaproth, an Vauquelin u. a. etwas von seiner Andronia einschicken wollte — er würde dann belehrt werden, oder uns überzeugen, daß er Recht habe. Herr Oerstedt hat durch seine Einwendungen gegen Winterl's Gegner, die Sache in der That nicht weiter gebracht.

Ich habe vor einiger Zeit in der Chara hispida neben dem kohlensauren Kalk, auch phosphorsauren Kalk angetroffen. Nächsten Sommer denke ich die Untersuchung weiter zu verfolgen.

Trommsdorff.

2. Nekrolog.

Am 12. Febr. 1804 starb im 80sten Jahre seines Lebens

Immanuel Kant,

niedergebeugt von der Last der Jahre und herabgesunken bereits von der Höhe, zu welcher sein Geist sich empor schwang. Welch großen Einfluß er auf sein Zeitalter hatte, wie allumfassend sein Geist war, dies zu schildern ist hier nicht der Ort. Es ist nur der Verdienste zu gedenken, die er sich durch seine

„Gedanken von der wahren Schätzung der lebendigen „Kräfte. Königsberg, 1746.

und die

„Metaphysischen Anfangsgründe der Naturwissenschaft. „Riga, 1787.

auch um die Philosophie der Natur erwarb.

Die Chemie beschäftigte ebenfalls seinen Geist, und er besaß darin selbst ins Einzelne gehende Kenntnisse. —

Noch in einem seiner letztern Lebensjahre (1796) mußte Hr. Prof. Hagen in zwey Vorlesungen vor ihm alle die Versuche anstellen, auf welche sich Lavoisier's Theorie und die Lehre von der Zusammensetzung verschiedener Körper nach derselben stützte.

Auch wie er nicht mehr sein Haus verließ, bat er bisweilen Herrn Prof. Hagen um die Anstellung von Versuchen und die Mittheilung der Resultate derselben. So hatte er z. B. in des berüchtigten Taurinius Reisen gelesen, daß die Chinesen das Kupfer in Tafeln formten, indem sie es fließend in einen mit Leinewand bespannten und unter Wasser gestellten Rahmen gössen. Er bat Hagen diese Thatsache zu verificiren, indem sie ihm zur Entscheidung eines Streitpunkts in der Lehre von der Wärme dienen sollte. Es wurde dazu durch Bespannung einer Schachtel mit Leinewand vermittelst des Deckels, dem der Boden ausgestoßen worden, eine ähnliche Vorrichtung gemacht, diese in einer Wanne mit Wasser befestigt, so daß dieses anderthalb Zoll über der Leinewand stand, und nun auf einmahl $2\frac{1}{2}$ Pfund fließendes Kupfer unter den gehörigen Vorsichtsmaßregeln hineingegossen. Dies lief wider Erwarten ganz ruhig ab, ohne Geräusch, ohne Platzen, bloß mit Entwickelung von Wasserdämpfen. Kant hatte geäußert, daß nach einer Voraussetzung das Kupfer krystallisiren müßte, und wirklich war die Oberfläche an mehreren Stellen sehr deutlich krystallisirt.

Vielleicht werde ich im Stande seyn, den Lesern des Journals bey einer andern Gelegenheit noch mehrere hierher gehörige, Kant betreffende Nachrichten mitzutheilen.

G.

Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie.

Ersten Jahrganges

Neuntes Heft.

Zweyten Bandes drittes Heft.

I. Abhandlungen.

13.

Erfahrungen über einige merkwürdige Veränderungen verschiedener Weine, bey dem Filtriren durch eine Wasserreinigungsmaschine, wobey der chemisch wirkende Bestandtheil Kohle war.

Von

Carl Wilhelm Böckmann,

Prof. zu Carlsruhe.

Seit mehreren Jahren war ich bemühet gewesen, eine ganz zweckmäßige Einrichtung für die Reinigung und Trinkbarmachung des verdorbenen Wassers aufzufinden. Lowitz's wichtige Versuche über die Kräfte der Kohle dienten mir dabey zur Grundlage, und ich erhielt nach mancherley Verbesserungen, endlich eine Maschine, die ganz meinen Wünschen entsprach, und die, wie ich in der Folge fand, Aehnlichkeit mit der, mir damahls unbekannten, Filtrirmaschine der Bürger Smith und Cuchet besitzt.

Mit dem ersten Modell, das nur 6 Zoll weit und 16 Zoll hoch ist, aus wohlgefirnißtem englischen Blech besteht, und worin, außer dem obern und untern Wasserraum, 4 Schichtungen von Sand und geglühetem Kohlenpulver angebracht sind, die zusammen eine Höhe von 8 Zoll betragen, hatte ich seit zwey Jahren viele Versuche angestellt, und eine beträchtliche Quantität aller Art verdorbenen Wassers durchfiltrirt, und wieder trinkbar gemacht. Gewöhnlich wurde aber das zu reinigende Wasser durch faules Rindfleisch recht stinkend und trüb gemacht. Ich hatte, ohngeachtet der langen Zeit, diese kleine Maschine nicht geöffnet, da sie immer noch ihren Zweck genügend erfüllte.

Verflossenen Sommer (am 20. August 1803) hatte ich gerade Versuche damit angestellt, und etwa 55 Cubicz. faules Wasser gereiniget, als ich das 58ste Heft des allgemeinen Journals der Chemie erhielt, und darin Seite 411 die Bemerkung fand, daß Jemand durch eine französische Filtrirmaschine Wein in Wasser verwandelt habe. Allerdings eine sehr auffallende Erscheinung! — Lange schon hatte ich mir vorgenommen, Wein durch meine Maschine zu filtriren, zwar nicht in der Absicht, den Alkohol zu zersetzen, sondern bloß etwa um den Farbestoff des Weins zu zerstören, und so vielleicht einen dem Wasser, der Farbe nach, ähnlichen Wein zu erhalten. Indessen es unterblieb immer.

Jetzt schritt ich aber sogleich zur Ausführung jenes Versuchs. Durch vollkommene Oeffnung des Hahns, und durch schiefes Halten, ließ ich alles im untern Raum noch vorhandene Wasser ab, und filtrirte dann noch gegen 40 Cubiczolle Brunnenwasser durch, um die innern Schichten,

und überhaupt das Innere der Maschine wohl abzuspühlen. Nach mehreren Stunden, da die Maschine kein Wasser mehr gab, und nachdem ich das im untern Raum noch befindliche Wasser durch schiefes Halten zum Abfluß gebracht hatte, goß ich 60 Cubiczolle eines gelben Landweins auf, der zwar nicht besonders geistreich (eine Pariser Weinwage zeigte 2½ Grad an), aber doch zum täglichen Tischgebrauch ganz gut war.

Als nach etwa 10 = 12 Minuten die Flüssigkeit aufs neue anfing aus dem offnen Hahne zu tropfen, so fand ich sie ganz weiß, und von Geschmack wie reines Wasser. Ich dachte, es könnte vielleicht noch Wasser aus den Zwischenräumen der Schichten seyn, und ließ so etwa 20 Unzen abfließen, während ich immer Wein nachgoß. Allein zu meiner nicht geringen Verwunderung floß auch, nach mehrere Stunden lang fortgesetztem Versuch, immer noch eine, dem Wasser ähnliche, weiße, etwas fade, helle Flüssigkeit ab, die nicht den geringsten Geschmack nach Wein oder Alkohol besaß; ich rief verschiedene in meiner Nachbarschaft befindliche Freunde herbey, die gleichfalls mit Verwunderung dieser unerwarteten Veränderung zusahen, und nöthigen Falls als Zeugen dienen konnten. Dieses totale Verschwinden alles Weingeschmacks war mir sehr auffallend, denn Jeder weiß, wie schon wenige Tropfen Wein hinreichen, um 30 und 40 Cubiczollen Wasser einen unangenehmen Weingeschmack zu ertheilen; wie solches ja öfters geschieht, wenn leere Weinbouteillen nicht rein ausgespült, und dann mit Trinkwasser gefüllt werden.

Ich hatte inzwischen 180 Cubiczolle Wein filtrirt und die abfließende Flüssigkeit nach und nach in mehreren rei-

nen, weißen vier oder acht Unzen haltenden Gläsern aufgefangen; der letzte Tropfen war wie der erste, helles Wasser, und die obige Weinwage zeigte darin 0 Grad. Diese Fläschgen mit der erhaltenen Flüssigkeit wurden mit Korkstöpseln zugepfropft, und bey einer Temperatur von 16° R. in einem Schrank aufbewahrt.

Nach 24 Stunden trübte sich die Flüssigkeit in den meisten Fläschchen, sie wurde milchicht, wie wenn zu Kalkwasser kohlensaures Gas hinzugelassen wird. Ich muß hier bemerken, daß nach meinen Versuchen über die Reinigung des faulen Wassers, solches Wasser, das wieder trinkbar und hell geworden, sich in der Folge nicht trübte, da es nähmlich durch meine Maschine auch mechanisch von allen, der Fäulniß unterworfenen und beygemengten Theilchen, gereiniget wurde.

Mein natürlicher, nicht filtrirter Wein röthete das Lackmuspapier, vermöge der enthaltenden Aepfelsäure; der filtrirte, die wasserartige Flüssigkeit, aber wirkte bemerkbar schwächer auf jene blaue Farbe; so daß man also fast auch vermuthen sollte, die Apfelsäure sey geschwächt, zum Theil zerstört, worden.

Nach drey Monaten fand ich diese aufbewahrten Flüssigkeiten in den verschiedenen Glasgefäßen, meistens noch trüb, milchicht, und nicht ganz durchsichtig; es hatte sich auf dem Boden ein weißlicher Stoff abgesetzt, und bey einigen Fläschgen, welche vermuthlich nicht vollkommen verstopft waren, und wo also atmosphärische Luft Zutritt hatte, war die obere Fläche der Flüssigkeit, die aber noch bis zur Hälfte des Halses der gewöhnlichen 8 Unzen-Gläser hinauf gieng, mit einer weißen Materie überzogen. Bey Eröff-

nung des Pfropfens bemerkte ich, daß die Flüssigkeit in den letztern Fläschchen einen häßlichen, dem Schwefel-Wasserstoffgas einigermaßen ähnlichen Geruch besaß; das Lackmuspapier wurde von der Flüssigkeit nicht gerdther. Es scheint demnach, daß die Bestandtheile des zersetzten Weins, bey dem Zutritte der atmosphärischen Luft, wegen gänzlicher Abwesenheit des Alkohols, in eine faule Gährung übergegangen waren, wobey sich vielleicht Schwefel-Wasserstoffgas gebildet haben konnte; ohngeachtet es sich nicht bestimmen läßt, woher der Schwefel dazu gekommen ist. —

Nachdem ich am 20sten August obigen Wein durch die Maschine filtrirt hatte, goß ich, als gar nichts mehr ablief, und nachdem ich durch schiefe Neignng die im untern Raum etwa noch befindliche Flüssigkeit abgelassen hatte, nach und nach etwa 80 Kubikzoll von einem sehr guten zweyjährigen rothen Landwein (Affenthaler) in die Maschine, der dem rothen Burgunderwein sehr nahe kommt und häufig dafür verkauft wird; die obige Weinwage zeigte darin 3 Grade; die nach einiger Zeit abfließende Flüssigkeit war beynahe von der Farbe und Durchsichtigkeit des Wassers, und sie besaß nur eine sehr leichte Pfirsichblüthfarbe. Allein was mir besonders auffiel, waren eine unzählige Menge schön glänzender sehr kleiner Weinsteintheile, die darin schwebten. In verschiedenen damit gefüllten weißen 4 Unzen-Gläsern fand ich bey dem Ausgießen den ganzen Boden, und größten Theils auch die Wände voller kleiner fest adhärirender Krystalle, gleichsam kandirt, und daher undurchsichtig. Mehrere dieser Fläschchen habe ich zur Bestätigung dieses so eben angezeigten aufgehoben. Zur Vergleichung ließ ich von jenem nicht filtrirten rothen

Weine Monate lang in einigen ähnlichen Gefäßen stehen, bemerkte aber keinen solchen Absatz. Auch jener merkwürdige Weinsteinabsatz beweiset offenbahr eine bey dem Filtriren vorgegangene Veränderung in den Bestandtheilen des Weins.

Die eben erwähnte schwache pfirsichblüthrothe Farbe der filtrirten Flüssigkeit schien mir größten Theils von dem darin schwebenden Weinstein herzurühren.

Es besaß indessen diese filtrirte Flüssigkeit noch einen schwachen und besondern Weingeschmack, und sie färbte das Lackmuspapier schwächer als der natürliche Wein. Die Weinwage zeigte noch $1\frac{1}{3}$ Grad, also $1\frac{2}{3}$ Grad weniger, als der unfiltrirte Wein.

Ich bewahrte mehrere damit angefüllte weiße 8 und 4 Unzengläser, verstopft auf. Das Fläschgen A enthielt bloß ein Mahl filtrirte Flüssigkeit nnd war bis in den Hals damit angefüllt; in B befand sich, nicht ganz bis in den Hals, eine zwey Mahl filtrirte Flüssigkeit; und C war nur etwa $\frac{3}{4}$ damit angefüllt, enthielt aber eine solche Flüssigkeit, die außerdem durch ein Filtrum von Löschpapier gegangen war. Nach 24 Stunden verloren diese Flüssigkeiten ihre Durchsichtigkeit, und wurden, wie der obige zuerst filtrirte gelbe Wein, milchicht.

Nach Verfluß von drey Monaten fand ich die Flüssigkeit in A leicht trüb, von weißgelblicher Farbe mit einem weißlichen Bodensatz, der, wie es schien, vorzüglich aus Kahnen bestand, die sich nach und nach von der Oberfläche niedergesenkt hatten. Die Flüssigkeit überhaupt war, vermöge des noch geringen Gehaltes an Alkohol, zu schwachem Essig geworden.

Die Flüssigkeit in B kam dem äußerlichen Ansehen nach mit der in A ziemlich überein; jedoch war kaum ein Geschmack nach Essig zu bemerken, sondern bloß der schwache säuerliche Geruch, und die geringe Röthung des Lackmuspapiers bewies dessen Gegenwart. Wahrscheinlich war also bey der zweyten Filtrirung noch mehr von dem rückständigen Alkohol zerstört worden, so daß demnach der aus der zwey Mahl filtrirten Flüssigkeit entstandene Essig auch schwächer als der in dem Gefäß A ausfallen mußte.

Die Flüssigkeit in C besaß eine trübe, weißlichgelbe Farbe und einen eckelhaften faulen Geruch.

Zugleich hatte ich einige volle und halb volle ähnliche Unzengläser mit jenem nicht filtrirten rothen Wein aufbewahrt, ich fand ihn nach drey Monaten noch geistig und angenehm schmeckend.

Nachdem die Maschine am 20sten August zur Filtrirung der bemerkten Quantitäten rothen und gelben Weins gedient hatte, setzte ich am 21sten diese Versuche mit dem erstern gelben Wein fort. Allein schon die in das erste 8 Unzenfläschchen abfließende Flüssigkeit war dem Wasser nicht mehr ähnlich, sondern besaß schon eine sehr schwache strohgelbe Farbe, und diese nahm in jedem neuen nach und nach untergesetzten Fläschgen zu. Das vierte aufgefangene 8 Unzenfläschgen war schon etwa halb so stark gefärbt, als der natürliche Wein. Diese filtrirte weinartige Flüssigkeit hatte aber einen ganz auffallenden Geschmack, der sich nicht wohl genügend beschreiben läßt. Manche fanden denselben angenehm, andere unangenehm; mir schien er im ersten Augenblicke aromatisch wie alter Rheinwein, allein bald folgt ein unangenehmer Nachgeschmack. Eine ähnliche Verän-

derung solcher gemeiner Landweine, in Rücksicht des Geschmacks, fand ich öfters, wenn ich sie in weißen Fläschgen dem Sonnenlicht eine Zeitlang ausgesetzt hatte, wobey denn auch mannichfaltige Niederschlagungen und Wiederauflösungen des Farbestoffs von mir bemerkt wurden. Ich glaube es ist hier der Ort, die Chemiker auf die sonderbaren Farbeänderungen, nämlich heller und dunkler Werden des in vollen, oder in halbleeren Bouteillen befindlichen gleichartigen Weins, aufmerksam zu machen. — —

Als ich nun immer frischen Wein in die Maschine nachgoß, so lief endlich derselbe fast unverändert ab, und besaß nur noch jenen oben beschriebenen besondern Geschmack. Ich glaube nicht, daß dieses etwa von einer möglichen Auflösung des Firnisses auf dem Blech herrühren konnte; denn der Wein war zu schwach und in zu geringer Berührung, um dabey so viel Harz aufzulösen, daß jener Geschmack davon hätte entstehen können. —

Seit einiger Zeit besitze ich in dem Kurfürstl. physicalischen Cabinette eine von Smith und Cuchet zugerichtete Filtrirwase, die aber nur einige Mahl von mir zur Reinigung des verdorbenen Wassers gebraucht wurde; ich füllte sie mit jenem gelben Wein an, allein er lief ziemlich unverändert, nur einigermaßen obigen Geschmack besitzend, ab.

Diese ungeschminkt dargestellten Thatsachen scheinen mir die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen. Ich enthalte mich übrigens aller decisiven voreiligen Resultate, da ich, meinem Grundsatz gemäß, nur auf sichere Grundpfeiler baue, und mich lieber mit der einstweiligen Darstellung gesammelter wahrer Erfahrungen begnüge, die aber

über kurz oder lang doch der Wissenschaft eben so gut Nutzen bringen werden, als andere, auf vergängliche Stützen gebauete, glänzende und schimmernde Theorien.

Kaum glaub' ich es nöthig zu haben, andere Naturforscher, die meine Versuche prüfen werden, nochmahls an alle im Anfang dieses Aufsatzes angeführten Bestimmungen aufmerksam zu machen; und zwar besonders darauf, daß meine Maschine lange Zeit zur Reinigung eines vorzüglich durch faules Fleisch verdorbenen Wassers gedient hatte. Es scheint mir, daß hier die Kohle nach und nach Stoffe aufnahm oder neue Verbindungen einging, die sie alsdann erst fähig machte, den Wein nach der beschriebenen Art zu verändern; denn nach meinen eigenen Erfahrungen besitzt sie diese Eigenschaft frisch ausgeglüht, oder in einer neuen wenig gebrauchten Smithschen Filtrirmaschine, nicht. Diese Idee ist nicht ganz aus der Luft gegriffen, da uns bereits oxygenirte, hydrogenirte, azotirte u. s. w. Kohlen, und sogar mehrfache Kohlenverbindungen bekannt sind. Wer möchte es wohl wagen, schlechtweg über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Weinzersetzung durch solche Kohlen, in einem uns noch unbekannten Zustande, abzusprechen? — Wer kann den Zustand und die Verbindungen angeben oder nachahmen, welche die Kohlen in meiner Maschine nach mehrjährigem Gebrauche hatten? — Ich schmeichle mir daher, daß, hier oder da, von unsern um die Naturkunde überhaupt so verdienten Landsleuten, auch einige diesen interessanten Gegenstand untersuchen und prüfen werden; denn bloß Thatsachen, und nicht Raisonnement, führen uns zum gewünschten Zweck.

Daß endlich meine Maschine in ihren Wirkungen nach-

ließ, war wohl voraus zu sehen, und dieser treulich angegebene Nachlaß in ihren anfänglichen Kräften beweiset gar nichts gegen die zuerst angeführten Wirkungen.

14.

Untersuchung, betreffend die Entzündung des Phosphors in dem sogenannten luftleeren Raum der Luftpumpe. In einem Briefe an M. v. Marum in Haarlem angestellt von Adriaan van Bemmelen,

Phil. Dr. et Mathes., Phys. et Astron. Lect. zu Delft.

Uebersetzt [1])

von D. Johann August Schmidt in Neuwied.

Anfangs war ich Willens, in dem vierten Stücke meiner Naturlehre [2]), welches unter der Presse ist, einige Beobachtungen mitzutheilen, die ich über die Entzündung des Phosphors in dem sogenannten luftleeren

1) Aus der im Jahr 1802 bey Honkoop in Leyden auf 16 Octavseiten unter dem Titel: Onderzoek omtrent het Ontvlammen van den Phosphorus in het zoogenaamd Ydel der Luchtpomp. Briefswyze voorgedraagen aan den Heere M. van Marum — door A. van Bemmelen — erschienenen Abhandlung. Anm. d. Uebers.

2) Führt den Titel: Grondbeginselen der Proefondervindelyke Natuurkunde (Experimentalphysik). Anm. d. Uebers.

Raume der Luftpumpe machte; eine Erscheinung, worüber man Versuche von Ihnen in den Verhandelingen van Teylers tweede Genootschap, Stuk X. p. 40. etc. [3]) findet: allein bey näherer Erwägung hielt ich es für schicklicher, meine über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen auf diesem Wege ans Licht treten zu lassen, und Ihrer Beurtheilung vorzulegen.

Nachdem das Museum der Renswoudeschen Stiftung, wobey ich als Lehrer angestellt bin, mit einer Luftpumpe, die nach Ihrer, in dem gedachten Stücke S. 107 gegebenen Vorschrift, in der Fabrik des Herrn Onderdewyngaert Canzius (in Delft) verfertiget wurde, war bereichert worden, unternahm der Herr van Stipriaan Luiscius und ich mit derselben den Versuch, in dem luftleeren Raume Phosphor zu verbrennen, und fanden, daß diese Erscheinung (wofern der Phosphor mit Baumwolle und Harz bedeckt war) in allen Stücken mit derjenigen übereinkam, welche Sie S. 50 rc. anführen. Auch überzeugten wir uns von der Unmöglichkeit, bloßen Phosphor in dem luftleeren Raume zu verbrennen. Wie groß aber war meine Verwunderung, als ich den Tag darauf auch nicht einmahl den Phosphor, den ich bloß mit Baumwolle bedeckte, zur Entzündung bringen konnte, welches Ihnen doch, nach Ihrem Berichte, geglückt ist. Meine Verwunderung stieg noch höher, als ich den, bloß mit Harz bestreueten Phosphor, der nicht mit Baumwolle bedeckt war, in dem luftleeren Raume brennen sah, da, nach Ihrer Beobachtung, das letztere nicht geschah, und

3) Man sehe auch Grens neues Journal der Physik B. 3. S. 96. u. f. G.

Sie daraus schließen, nicht das Harz, sondern die Baumwolle, verursache diese Entzündung.

Nachdem ich die Beschreibung Ihres Versuches nochmahls aufmerksam nachgelesen hatte, schien es mir, diese abweichenden Resultate ließen sich mit einander vereinigen. Bey Ihrem Versuche nähmlich befanden sich (nach S. 44) zu gleicher Zeit 3 Stängelchen Phosphor unter der nähmlichen Glocke, deren eines (ich nenne es A) bloß mit Harz bestreuet, das andere (B) bloß mit Baumwolle umwickelt, und das dritte (C) mit beyden bedeckt war. Das letzte Stückchen C, versehen mit Baumwolle und Harz, entzündete sich zuerst. Bald darauf entzündete sich das Stückchen B, das, ohne Harz, mit Baumwolle umwickelt war; und das bloß mit Harz bestreuete entzündete sich gar nicht.

Daß nun C zuerst anfing zu brennen, widerstreitet meiner Erfahrung nicht geradezu; aber wohl der Umstand, daß B brannte, und A nicht. Ich erklärte mir die Sache so: das Stückchen B, vielleicht näher bey dem brennenden Stückchen C, als bey A, war deswegen der Hitze mehr ausgesetzt, als das andere, und entflammte daher ebenfalls; was aber hernach bey A nicht der Fall war, und nicht seyn konnte, gesetzt auch, es wäre sogar näher bey dem brennenden Stückchen B befindlich gewesen, als sich dieses zweyte bey C befand, weil durch das Verbrennen der beyden ersten schon zu viel Sauerstoff war verzehrt worden. Diese Erklärung war mir desto wahrscheinlicher, weil Sie nicht ausdrücklich erwähnen, ob Sie jede Verbrennung des Phosphors besonders versucht haben, die mit Baumwolle allein, und die mit Harz allein. Ich hingegen brachte

jedes Stückchen besonders unter die Glocke, weil ich besorgte, alle drey zugleich möchten zu viel Sauerstoff verschlucken, und ich gern dessen möglichst starke Wirkung entdecken wollte.

Indessen führte mich meine Beobachtung natürlich zu der entgegengesetzten Folgerung, nicht die Baumwolle, sondern bloß das Harz sey die Ursache der Entzündung. Verhielt sich das so, wie es sich denn aus meinen Versuchen mit Sicherheit folgern ließ, so leuchtete es mir zugleich ein, daß dieses nothwendig stritte mit der Art, wie Sie von S. 45 = 47 diese Erscheinung erklären. Ich las daher Ihre Erklärung nochmahls sorgfältig durch, und glaubte auch darin einiges Unwahrscheinliche zu finden.

„Von dem Phosphor, sagen Sie, erheben sich immer„fort flüchtige Theile in die atmosphärische Luft. Sobald „man jedoch den luftleeren Zustand bis zu einem gewissen „Grade hervorgebracht hat, können die flüchtigen Theilchen „des Phosphors sich nicht länger in die Luft erheben: „denn das Aufsteigen dieser Theilchen kann nur so lange „Statt finden, als sie specifisch leichter sind, als die at„mosphärische Luft. Sobald daher die Luft bis zu dem „Grade verdünnt worden ist, daß diese Theilchen „oder Ausflüsse des Phosphors sich nicht mehr in dersel„ben erheben können: so bleiben sie um den Phosphor, „woraus sie hervorkommen, schweben. Aus diesem Grunde „geht nun die Verbindung des Sauerstoffes mit diesen „Phosphortheilchen bloß in der Nähe des Phosphors, der „diese Ausflüsse von sich giebt, vor sich, und da die Ent„bindung des in ihm enthaltenen Wärmestoffes, der sich „als eine leuchtende Materie darstellt, jetzt auch bloß in

„der Nähe des Phosphors Statt findet: so muß nun „auch das Licht, welches man in diesem Falle an dem „Phosphorus wahrnimmt, viel stärker seyn, als da die „Phosphortheilchen sich von demselben erhoben, und folg„lich die Entbindung des Wärmestoffs, die bey der Verei„nigung des Sauerstoffes mit diesen Theilchen vor sich „geht, nicht beschränkt bloß in der Nähe des Phosphors „Statt fand."

„Dieser von dem Sauerstoffe frey gewordene Wärme„stoff nun, der sich in dem luftleeren Raume wegen seiner „größern Anhäufung um den Phosphor, als ein stärkeres „Licht zeigt, muß zugleich den Phosphor erhitzen. Hieraus „erhellet sehr deutlich der Grund, warum der Phosphor, „wenn er auf die so eben beschriebene Weise in Baum„wolle gewickelt ist, im luftleeren Raume sich entzündet. „Aus Schaf- oder Baumwolle bestehende Materien besiz„zen, wie bekannt, die Eigenschaft, daß sie die Entwei„chung des Wärmestoffs verhindern. Der Wärmestoff, „der um den Phosphor in dem luftleeren Raume sich frey „macht, wird also durch die Baumwolle, die seine Ver„breitung hindert, zurückgehalten; und dieser auf der Ober„fläche des Phosphors gesammelte Wärmestoff bewirkt „endlich den Grad von Wärme, der zu seiner Entzündung „erfordert wird."

Ihre Erklärung also gründet sich, meines Erachtens, hauptsächlich auf folgende zwey Sätze: 1) daß die flüchtigen Phosphortheilchen in dem luftleeren Raume sich nicht erheben können; 2) daß die Baumwolle die Verbreitung des Wärmestoffes verhindert.

Was den ersten Satz betrifft, so muß ich gestehen, daß

daß ich, in Ansehung seiner, anderer Meynung bin; und ich sehe nicht ein, warum die flüchtigen Theilchen des Phosphors in dem luftleeren Raume nicht aufsteigen sollten. Denn man muß, wie mich dünkt, die Ursache dieses Aufsteigens nicht bloß in ihrer geringeren specifischen Schwere, sondern auch in ihrer durch den Wärmestoff erzeugten Elasticität suchen; eine Elasticität, die desto größer seyn wird, wenn man den Widerstand aus dem Wege räumet. Erhellet dieses nicht aus Lavoisier's schönem Versuche mit dem Aether? Auch das Wasser, das viel schwerer als die Luft ist, füllet den ganzen Raum einer luftleeren Glocke in dunstförmiger Gestalt an; und selbst das Quecksilber steiget in dem völlig luftleeren Raume eines Barometers hoch hinauf in der Röhre. Dieses hat unter andern Dr. van Breda zu Delft an zwey Barometern, wozu er das Quecksilber selbst mit der größten Sorgfalt gekocht hatte, mehrmahls wahrgenommen.

Hierher gehört, wie es scheint, der Versuch, den Hawksbee in seinen Experiences physico-mechaniques, T. I. p. 410 erzählt. „Ich brachte," sagt er, „etwas von dem Gemische des vorhergehenden Versuches „(zwey bis drey kleine Stücke Phosphor, etwas Vitriolöl, „zerflossenes Weinsteinöl und Nelkenöl) unter die Glocke, „in einer Flasche mit einem engen Halse, und es gab nur „ein sehr schwaches Licht. Nachdem ich aber die Luft „ausgepumpt hatte, wurde das Licht stärker; es nahm in „dem Verhältnisse zu, wie die Verdünnung der Luft sich „vermehrte, und stieg aus der Flasche pyramidenförmig in „die Höhe. Endlich begaben sich, wiewohl die Luft aus „der Glocke gut ausgepumpt war, die aus dem Gemische

„sich entwickelnden Dünste in diesen, mit so verdünnter, „so feiner Luft versehenen Raum, und stiegen bis zu der „Spitze der Glocke, die nicht sehr hoch war; hierauf senk„ten sie sich an den Wänden derselben herab.“

„Aus den bisherigen Versuchen geht die natürliche „Folgerung hervor, daß das Leuchten des Phosphors durch „die Verdünnung der Luft vermehrt wird. Die gemeine „Luft verhindert auf die eine oder andere Weise die Wir„kung der Dünste, welche das Leuchten des Phosphors „hervorbringen.“

„Wir müssen nun noch untersuchen,“ fährt er S. 411 fort, „welche Eigenschaft der Luft es ist, welche die Wir„kung leuchtender Dünste störet. Ich, für meinen Theil, „finde sie in dem Drucke der Atmosphäre. Denn die Luft „wirkt wie ein Gewicht auf den Körper, welcher die leuch„tende Materie enthält; sie drückt von allen Seiten die „Oberfläche und macht ihn also dichter und fester. Die „leuchtenden Dünste bestreben sich auch merklich, sich aus„zudehnen; sie haben eben nicht Kraft genug, diesen mächti„gen Druck zu überwältigen, und werden also in dem Phos„phor, wovon sie sich nicht losmachen können, zurückge„halten.“ Und S. 413: „Ich kann hieraus mit Gewiß„heit folgern, daß sie (die phosphorischen Dünste) in die„sem (in der Glocke hervorgebrachten) Raume nicht nach „den Gesetzen der Hydrostatik sich erheben, sondern allein „vermöge des Ungestüms ihrer Elasticität oder der Kraft, „womit sie aus dem sie enthaltenden Körper hervorgehen, „wenn man den Druck, der sie vorher abhielt, sich loszu„machen, entfernt hat.“

Ist nun diese Verbreitung der Phosphortheilchen in

suche glückte es mir ebenfalls mit einem andern Stückchen, das ich mit Nelkenöl bestrichen und auch nicht bedeckt unter die gläserne Glocke gebracht hatte. Woraus also abermahls erhellet, daß das Bedecken mit Baumwolle keinen Antheil an dieser Erscheinung hat; ferner, daß die Entzündung nicht bloß dem Harze eigen ist, sondern auch andern Substanzen zukommt. Mit andern Stoffen glückte mir der Versuch nicht; woraus ich aber nicht schließen möchte, daß die angeführten allein dazu geschickt wären.

Bevor ich meine Gedanken über diese Erscheinung Ihrer Beurtheilung übergebe, kann ich nicht unbemerkt lassen, daß meine angeführten Erfahrungen mich über den Grad der Temperatur, den der Phosphor nöthig hat, wenn er im luftleeren Raume brennen soll, eines andern belehrt haben. Sie sagen S. 49: „Es ist durchaus nicht denk„bar, daß der Phosphor im luftleeren Raume bey einem „geringern Wärmegrade sich entzünden sollte, als in der „atmosphärischen Luft.“ Ich glaube das Gegentheil. Je mehr ja der Phosphor, entfesselt von dem Drucke des Dunstkreises, zu einem flüchtigen Zustande gelangt (wie ich, meines Bedünkens, erwiesen habe), und je mehr die Luft selbst verdü[illegible] [illegible]reneigter sind beyde sich mit einande[illegible] [illegible]mit dem Sauerstoffe zu [illegible] [illegible]machen. Davon [illegible] [illegible]n Maße, wie die V[illegible] [illegible]t sich auch das Licht immer, [illegible] sich auch der Sauerstoff und der [illegible] mit einander. Daß nun dieses bey anderen [illegible] Körpern nicht geschieht, ist sehr natürlich, wen[illegible] [illegible]keine so große Ver-

wandtschaft zu dem Sauerstoffe haben, als der Phosphor, und weil der letztere in Ansehung der großen Menge des Wärmestoffs, die er aus dem Sauerstoffe entbindet, alle andere Substanzen weit übertrifft. Ueberdem ist, wie mich dünkt, aus Ihren eigenen Versuchen deutlich zu ersehen, daß der Phosphor im luftleeren Raume zur Entzündung keiner so großen Temperatur bedarf, als in der atmosphärischen Luft. Denn Sie selbst fanden, daß das Quecksilber in Fahrenheit's Thermometer in einem Falle von 52 bis 57, und im andern von 46 bis 76 Grad stieg, sobald die Entzündung ihren Anfang nahm. Die Dicke des Glases kann unstreitig die Ursache seyn, daß die Temperatur ungewöhnlich lange angezeigt wurde; ob aber dieses, besonders bey der starken Hitze der Entzündung einen Unterschied von wenigstens 36 Graden geben könne, daran zweifle ich sehr. Um zu der Ursache dieser Erscheinung selbst zu kommen: so glaube ich, sie entsteht ganz einfach aus einer Verbindung des Phosphors mit dem darauf gebrachten Stoffe, die durch die Verdünnung der Luft verursacht wird. Ich will die Sache näher entwickeln, und in dieser Absicht folgende drey Fragen beantworten: 1) Woraus sieht man, daß hier eine wirkliche Verbindung Statt findet? 2) Was ist die Ursache dieser Verbindung? 3) Was ist ihr Produkt?

Daß hier erstlich eine Verbindung vor sich geht, wird, meines Erachtens, höchst wahrscheinlich, wenn man erwägt, daß die Entzündung des Phosphors gerade durch das Beyfügen solcher Stoffe entsteht, die eine starke Verwandtschaft mit demselben haben. Es ist wenigstens be-

kannt, daß der Schwefel sich gern mit dem Phosphor in mehrern Verhältnissen verbindet; daß die Oele den Phosphor auflösen; und endlich, daß das Harz sich auch mit ihm vereinigt; wiewohl Fourcroy diese letzte Vereinigung für schwer hält; worüber wir bald mehr sagen werden. — Einen höhern Grad von Gewißheit für diese meine Meynung finde ich darin, daß, während die Luft aus der Glocke gepumpt wird, das Leuchten des Phosphors immer mehr zunimmt, und zwar bloß an den Stellen, wo er mit Harz oder Schwefel bestreut oder mit Oel bestrichen ist. Man bemerkt dieses vorzüglich dann, wenn man dem Phosphorstängelchen keine stehende, sondern eine liegende Stellung unter der Glocke giebt; oder noch besser, wenn man ihm vorher durch Schmelzen eine plattere oder ausgedehntere Gestalt ertheilt und absichtlich einen der andern Stoffe in Streifen darauf streuet oder streichet; dann werden bloß jene Streifen und der Rand leuchtend, die unbedeckten Theile aber ganz unerleuchtet bleiben: ein Beweis mehr, daß hier eine wahre Vereinigung vor sich geht. — Diese Gewißheit erreicht jedoch den höchsten Grad, wenn wir auf die angemessene Uebereinstimmung der Erscheinungen unser Augenmerk richten. Erwärmt man allmählig ein Stückchen Phosphor, bis es den Grad der Schmelzung erlangt hat, und folglich so eben flüssig wird, streuet man alsdann auf dessen Oberfläche ein wenig Schwefel oder Harz und fährt mit der allmähligen Erwärmung fort: so wird man im Dunkeln dieselben Erscheinungen bemerken, die man bey seiner Entzündung im luftleeren Raume wahrnimmt; das Leuchten vermehrt sich in beyden Fällen von Zeit zu Zeit; man entdeckt die nähmli-

chen schimmernden Punkte, die sich bald hier bald dort sehen lassen; man bemerkt denselben hellen Fleck, woraus endlich die Explosion hervorkommt; und zuletzt sieht man auf die Explosion das nähmliche Sprühen von Funken folgen, welches man in dem luftleeren Raume entdeckt; eine Uebereinstimmung von Erscheinungen, die, meines Bedünkens, keinen Zweifel übrig lassen, daß hier eine und dieselbe Wirkung vorhanden sey. — Diese Gewißheit wird endlich vollkommen, wenn wir aus der Natur der vorhandenen Umstände beweisen können, daß jene Verbindung nothwendig Statt finden muß. Und dieses führt mich zu der Beantwortung meiner zweyten Frage: Was ist die Ursache dieser Verbindung?

Ihre Ursache ist, meines Erachtens, in der verdünnten Luft selbst zu suchen. Denn je mehr der Druck des Dunstkreises abnimmt, desto mehr verflüchtigen sich die Phosphortheilchen, und desto mehr vermindert sich der Zusammenhang; in dem Maße aber, wie die Neigung zum Zusammenhange abnimmt, nimmt die Neigung zur neuen Verbindung zu. Folglich bringt hier die Verminderung des Drucks, das ist, die Verdünnung der Luft, dasselbe hervor, was sonst bey dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre die vermehrte Wärme thut, nähmlich: sie vermindern beyde den Zusammenhang der Theile in jedem Körper besonders, und befördern also zu gleicher Zeit ihre gegenseitige Vereinigung. In andern Fällen wird Vermehrung der Wärme dazu erfordert, das durch jenen Druck verursachte Hinderniß der Vereinigung zu überwinden: allein ist der erste gehoben, so fällt auch das letzte weg, und es kann also in diesem Falle die Vereinigung bey der ge-

wöhnlichen Temperatur vor sich gehen. — Hierin werde ich desto mehr bestärkt, wenn ich erwäge, daß das Phänomen der Entzündung des Phosphors nicht allein abhängt von dem Grade der Verdünnung, sondern vorzüglich auch von ihrem schnellen Fortgange. Das muß ich daraus schließen, weil ich diese Entzündung noch nie durch eine englische Luftpumpe, die sich in dem gedachten Museum befindet, habe zu Stande bringen können; und doch giebt diese der andern in der Wirkung wenig oder nichts nach, nur geschieht die Veränderung langsamer, weil die Röhren so viel weniger fassen. Womit es ganz natürlich so zugeht, die mehr augenblickliche Entfernung des Drucks zerstört auch leichter den Zusammenhang des Phosphors, als die welche stufenweise sich ereignet.

Nachdem ich also auch eine natürliche Ursache für diese Verbindung in dem luftleeren Raum gefunden habe, komme ich zur Untersuchung der dritten Frage: Was ist das Product dieser Verbindung?

Diese Verbindung bringt einen Körper hervor, der entweder einen höheren Grad der Brennbarkeit besitzt als der Phosphor selbst, und folglich bey einer viel geringeren Temperatur sich entzünden kann als der letztere, oder der für den Wärmestoff viel weniger Empfänglichkeit hat als jeder seiner Bestandtheile, so daß während der Verbindung viel Wärmestoff frey wird, der dann die Entzündung verursacht. Das Erste jedoch ist mir wahrscheinlicher: wenigstens entsteht aus einer Vereinigung des Phosphors mit Schwefel ein Gemisch (Phosphore sulfuré), das viel brennbarer ist, als jeder dieser Bestandtheile; wovon man auch bey der Bereitung der phosphorischen Kerzen Gebrauch zu

machen gewußt hat. Auf dieselbe größere Brennbarkeit gründet sich die Selbstentzündung eines Schwefelstocks, den man in ein Fläschchen bringt, worin man vorher dadurch Phosphor geschmolzen hat, daß man ihn mit einem glühenden Eisen anzündete und schnell wieder auslöschte. Ueberdies ist aus andern Erscheinungen bekannt, daß Phosphor und Schwefel durch ihre Vereinigung mit einander mehr Verwandtschaft zu dem Sauerstoff bekommen als sie jedes für sich haben. Gewiß ist es, daß, wenn man durch Destillation erhaltenen Schwefelphosphor (Phosphure sulfuré) in Wasser legt, stinkende Luftblasen aufsteigen, die im Dunkeln leuchten und oft in der Luft mit Explosion sich entzünden. Es wird demnach das Wasser, welches hier eine saure Beschaffenheit annimmt, durch den Schwefelphosphor zersetzt, der dem Wasserstoff den Sauerstoff entreißt und macht, daß ein geschwefeltes Phosphorwasserstoffgas (Gaz hydrogène phospho-sulfuré) zum Vorschein kommt (Fourcroy Système des Connoiss. chim. T. I. p. 203.). Vielleicht muß man auch, wie es mir vorkommt, dieser Zersetzung des Wassers jene Erscheinung zuschreiben, die man bemerkt, wenn man Phosphor mit Schwefel brennen läßt und schnell Wasser darauf gießt: wo nähmlich von dem Uebrigen, das auf dem Boden des Gefäßes liegen bleibt, einige Theile sich absondern, die oft lange Zeit auf der Oberfläche des Wassers schweben, und durch ihr fortdaurendes Brennen und durch ihr Sprudeln und Sprühen ein angenehmes Schauspiel darstellen.

Ob nun gleich die größere Brennbarkeit des mit dem Schwefel vereinigten Phosphors erwiesen ist: so scheint dieses in Ansehung der Verbindung des Phosphors mit

Harz nicht so ausgemacht zu seyn, wofern man wenigstens hierin der Autorität des eben genannten Schriftstellers folgen will, der Band 8. S. 20 sagt: „Durch Schmelzen verbindet sich das Harz mit dem Schwefel, nicht „leicht mit dem Phosphor.“ Ich glaube jedoch dieses mit Grund bezweifeln zu dürfen. Der Verfasser sagt nicht auf was für Versuche sich seine Behauptung von der schwerern Verbindung des Phosphors mit dem Harze gründet. Ich habe daher die Sache auf dieselbe Art untersucht, wie er selbst die Vereinigung des Phosphors mit Schwefel vorwiewohl ich bekennen muß, daß ich nicht recht einsehe, wie er dabey zu Werke ging. „Der Phosphor und „der Schwefel (sagt er im ersten Bande Seite 202.) „vereinigen sich sehr leicht in allen Verhältnissen. Diese „Vereinigung wird dadurch bewirkt, daß man gestoßenen „Schwefel auf geschmolzenen Phosphor unter Wasser wirft. „Der Schwefel wird in dem Augenblicke der Berührung „von dem Phosphor verschluckt, er verbindet sich und „schmelzt mit ihm.“ Wie man aber Schwefel, der specifisch leichter ist, als Wasser, mit geschmolzenem Phosphor, der specifisch schwerer ist, im Wasser in Berührung bringen kann, begreife ich nicht.

Ich schlug also einen andern Weg ein, und versuchte, Phosphor und Schwefel so zu verbinden, daß ich ihn ungeschmolzen in Schwefel gut umwälzte, und ihn hierauf in völlig kochendes Wasser warf, in der Hoffnung, die augenblickliche Schmelzung werde zugleich das Einschlucken des Schwefels veranlassen; und das glückte mir auch. Es wurde zwar ein kleiner Theil getrennt, und gleichsam mit Gewalt weggestoßen, allein das Uebrige verband sich mit dem Phosphor.

Jetzt versuchte ich die Verbindung des Phosphors mit Harz, und hatte das Vergnügen zu sehen, daß dieselbe eben so gut und leicht vor sich ging. Es geschieht jedoch zuweilen, (und vielleicht hat dieser Umstand Gelegenheit zu der Behauptung von der Schwierigkeit dieser Verbindung gegeben) daß das Harz sich absondert und ein hohles Kügelchen bildet, das jedoch oben an dem Phosphor fest hängen bleibt, und nach einiger Zeit zusammen fällt, worauf man das Harz von dem Phosphor wie eine bekleidende Haut abziehen kann. Das findet indessen, so viel ich bemerken konnte, nur Statt, wenn man mehr Harz anwendet, als der Phosphor in sich zu nehmen im Stande ist.

Hieraus schließe ich also, daß die Verwandtschaft zwischen dem Phosphor und dem Harze nicht geringer ist, als zwischen dem ersten und dem Schwefel. Daß ihre Vereinigung ebenfalls ein Gemisch liefere, das brennbarer ist, als eines von beyden, davon glaube ich mich durch einen Versuch überzeugt zu haben, wo ich Phosphor mit Harz durch die englische Luftpumpe, von der ich oben sprach, mittelst einer erhöheten Temperatur zu entzünden suchte. Nachdem ich nähmlich ein Stückchen Phosphor mit Harz bestreuet hatte, hielt ich in einiger Entfernung eine kleine glühende Kohle darüber, mit der Vorsorge, zu verhüten, daß der Phosphor nicht so stark sich erhitze, daß er anfange zu schmelzen. Kaum aber war ich auf die Vermuthung gekommen, es zeige sich eine Spur von Schmelzung: so wurde ich plötzlich durch eine starke Entzündung überrascht.

15.

Beyträge zur Chemie metallischer Substanzen.

I.

Untersuchungen über das Platinerz und Ankündigung eines neuen darin enthaltenen Metalls.

Von A. F. Fourcroy.

Zusammengestellt [1]) von A. F. Gehlen.

Man würde sich wundern, sagen zu hören, daß das Platin, mit welchem, seit mehr denn einem halben Jahrhundert, die Chemiker sich um die Wette beschäftigt haben, ein noch fast unbekanntes Metall sey; es ist aber so wahr, daß ich diese Behauptung leicht werde beweisen können.

1) Aus dem Premier résultat des nouvelles récherches sur le platine brut, et annonce d'un nouveau métal, qui accompagne cette espèce de mine. Par A. F. Fourcroy in den Annales du Muséum national d'histoire naturelle Tome 3. Page 149-158. und dem Extrait d'un Mémoire sur le platine; par les Cit. Fourcroy et Vauquelin in den Annales de Chimie No. 48. Brumaire XII. Page 177-185.

Nur erst seit 1748 ist dieses Metall in Europa bekannt. Carl Wood gab in den Jahren 1749 und 1750 einige Eigenschaften desselben in den Philosophical Transactions an. Scheffer, in den Abhandlungen der Academie zu Stockholm von 1752, verglich es mit dem Golde und nannte es weißes Gold. In den Philosophical Transactions von 1754 machte Lewis eine Reihe von Versuchen über dies besondere Metall bekannt, so wie Marggraf neue dahin gehörige Versuche in den Denkschriften der Berliner Academie von 1757 mittheilte. In den Abhandlungen der Pariser Academie von 1758 gaben Maquer und Baumé eine sehr beträchtliche Arbeit über das Platin und zu derselben Zeit sprach auch Büffon über einige, gemeinschaftlich mit Milly und Guyton, angestellte Versuche; so wie in der nähmlichen Epoche Sickingen und Delisle ihre Versuche, dies strengflüssige Metall zu reinigen und zu bearbeiten, beschrieben. Aber alle diese Arbeiten können nur als vorläufige Versuche angesehen werden, die bloß dazu dienten, die widerspenstige Beschaffenheit und die besondern Eigenschaften des Platins kennen zu lehren.

Achard, Guyton, Lavoisier, Pelletier machten seit 20 Jahren einige neue Thatsachen über die Methode, das Platin zu schmelzen und zu reinigen, bekannt. Chabaneau, Prof. der Chemie in Spanien gelangte dahin, es in Platten und Barren zu erhalten, welche man zu festen und dauerhaften Gefäßen verarbeitete. Zu Paris glückte es einigen Goldarbeitern, unter denen sich Jeannety vorzüglich auszeichnete, es zu bearbeiten, und Herrn Necker-Saussure gelang es von seiner Seite,

in der Kunst, dieses Metall zu reinigen, einige Fortschritte zu machen.

Seit diesen ziemlich glücklichen Versuchen machte man weit häufiger wie bisher aus Platin Gefäße zu chemischen Arbeiten, so wie Instrumente für die Physik, Meteorologie und Uhrmacherkunst. Indem man sich aber nur mit der Kunst, das Platin zu bearbeiten, beschäftigte, hatte man fast Nichts Neues über seine Natur und seine Eigenschaften hinzugefügt, bis zu dem Zeitpunkt wo Mussin-Puschkin, Proust und Guyton wieder analytische und synthetische Versuche mit diesem Metall machten. Endlich leitete Chenevix, indem er ein vor einem Jahre unter dem Nahmen Palladium in London verkauftes neues Metall nachzuahmen suchte und anzeigte, daß er wirklich dahin gelangt sey, dadurch, daß er mittelst verwickelter und in ihrem Erfolge unbeständiger Verfahrungsarten das Platin mit Quecksilber amalgamirte, die Aufmerksamkeit der Chemiker aufs Neue auf das Platin.

Die Versuche Mussin-Puschkin's über das Platinamalgam und Chenevix's über die Nachahmung des Palladium gaben Vauquelin und mir Veranlassung zu der großen Arbeit, welche wir über dieses Metall unternahmen. Vom Institut beauftragt, die Versuche des russischen Gelehrten zu verificiren und solcher Gestalt auch auf das Studium der von Chenevix angestellten geleitet, erkannten wir bald die Nothwendigkeit, das Platin einer weit eindringenderen Prüfung als bisher zu unterwerfen. Die Untersuchungen, denen wir uns seit mehrern Monaten unterzogen, um dem Zutrauen des Instituts

zu entsprechen und unsere eigene Wißbegierde zu befriedigen, führten uns zu Resultaten, die wir weder voraussahen noch erwarteten; kein Vorurtheil, keine vorgefaßte Meynung leitete unsere Versuche, welche uns bald Thatsachen zeigten, die entweder ganz unbekannt oder von denen verschieden waren, welche man bisher vom Platin gekannt hatte und nach deren Angabe man sehen wird, daß das Platin in der That ein bisher noch unbekanntes Metall war.

Es ist allgemein bekannt, daß dieses Metall, so wie es uns die Spanier aus Peru, dem einzigen Lande, wo die Natur bis jetzt dasselbe dargeboten hat, zuführen, in abgeplatteten, grauen, glänzenden mit Eisen, Sand, Gold und bisweilen selbst mit Quecksilber gemengten Körnern vorkomme. Diese verschiedenen Substanzen sind es, welche die Chemiker als den Platinkörnern in dem rohen Metall beygemengt angegeben haben.

Wir fingen, um es in einem reinern als diesem rohen Zustande zu erhalten, damit an, die darin befindlichen offenbar fremden Materien mit der Hand auszulesen. Der solcher Gestalt von den glänzenden Körnern abgesonderte gefärbte, ins Gelbe, Braune und Schwarze fallende Sand wurde in einem Platintiegel mit drey Theilen Kali behandelt. Die wohl geflossene, mit destillirtem Wasser ausgelaugte Masse gab eine orangegelbe Flüssigkeit und ließ ein braunes Pulver unaufgelöst zurück. Die alkalische mit Salpetersäure, die ihre Farbe in die rothe umänderte, gesättigte Lauge, fällte das salpetersaure Silber lebhaft roth, das salpetersaure Bley schön gelb und das salpetersaure Quecksilber zinnoberroth; sie zeigte sich demnach als chromsaures

saures Kali. Das durch das Kali unaufgelöst gebliebene Pulver wurde mit Salzsäure behandelt und löste sich darin bis auf einige Platinkörner gänzlich auf. Beym Verdampfen nahm diese Auflösung die Form einer Gallerte an, aus welcher Wasser salzsaures Eisen aufnahm und ein weißes Pulver zurück ließ, das alle Kennzeichen des Titanoxyds und fein zertheilter Kieselerde hatte. So that also die Prüfung des aus dem Platinerze ausgelesenen Eisensandes die Gegenwart von Kieselerde, Titan, Chrom und Eisen in demselben dar.

Bekanntlich ist das Auslesen, wie aufmerksam man auch dabey sey, nur ein unvollkommenes Mittel zur Reinigung des Platins, daher die Chemiker auch zur Absonderung des Eisens die Behandlung mit Salzsäure anriethen. In unserer Arbeit haben wir diese Reinigung noch viel weiter getrieben, indem wir das bereits ausgelesene Platin hinter einander mit Salz- Salpeter- und Schwefelsäure behandelten; mit welchen es im Verhältniß wie 1:3 bis 4 erhitzt und einige Minuten gekocht wurde. Diese Versuche stellte man in Retorten an, welche mit dem Gasaparat verbunden waren.

Folgende sind die Resultate dieser, der Untersuchung des eigentlich sogenannten Platins vorläufigen Prüfungen:

Die Salzsäure nahm eine gelbe Farbe an; während ihrer Einwirkung entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. Indem man sie darüber destillirte, sonderte sie Schwefel ab und zeigte die geschehene Auflösung von Eisen, Titan und einer kleinen Menge eines Metalls, welches von allen bisher bekannten gänzlich verschieden ist und von welchem weiter unten die Rede seyn wird.

Die Salpetersäure wurde gelblich gefärbt und enthielt Eisen und das neue Metall. Die Schwefelsäure war weniger gefärbt als die beyden vorhergehenden und enthielt Eisen und Titan.

Nach Anwendung dieser Reinigungsmittel und nachdem es gut abgewaschen worden, war das Platin glänzender und merklich gleichartiger. Man behandelte es in einer auf erwärmten Sand gestellten Glasretorte mit dem siebenfachen Gewicht sehr starker Salpetersalzsäure; die erste Auflösung wurde abgegossen und das Verfahren noch zwey Mahl wiederhohlt, das eine Mahl mit gleich viel, das andere Mahl mit der Hälfte der gedachten Säure, so daß man jedes Mahl ein mehrstündiges Sieden und Destilliren anwandte. Nach diesen drey Operationen blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches aus Flittern bestand, die nicht mehr den vorigen Glanz des Platins hatten und ungefähr ein Fünftheil derselben betrugen.

Von den drey nach einander durch das 16fache Gewicht Säure erhaltenen Auflösungen war die erste dunkelroth, und die andern beyden merklich brauner roth. Unter sich schienen die letztern nicht verschieden zu seyn; man vereinigte sie daher und prüfte sie zusammen.

Die erste Auflösung gab auf den Zusatz von Salmiakauflösung einen gelben Niederschlag, die zweyte einen rothen. Der gelbe Niederschlag von der ersten war weniger auflöslich als der rothe.

In den Mutterlaugen von den Präcipitationen beyder Auflösungen fanden wir durch sorgfältige Untersuchung Platin, Kupfer, Eisen, etwas Gold und das bald zu erwähnende neue Metall gegenwärtig.

und metallisches Ansehen an; mit Borax vermittelst desselben Instruments behandelt, färbte es denselben nicht, und zertheilte sich in kleine glänzende Blättchen, welche dem Salz ein perlgraues Ansehen gaben. Es wurde weder von einfachen noch gemischten Säuren, wenn man es auch mit großen Mengen derselben kochte, merklich genug angegriffen, daß man hätte hoffen können, hinlängliches Licht über ihre Wirkung zu erlangen. Der fließende Salpeter wirkte nicht stärker darauf; man mußte sie nach Art der harten Steine nach einander durch Schmelzen mit Kali und mit Säuren behandeln.

Vier Theile kaustisches Kali und ein Theil des schwarzen Pulvers wurden mit einander in einem Platintiegel eine Stunde durch geschmolzen; die Masse, welche jetzt eine sehr satte grüne Farbe hatte, ließ man in Wasser zergehen, dem sie dieselbe grüne Farbe mittheilte. Nachdem die grüne Flüssigkeit filtrirt und der ebenfalls grüne Rückstand ausgewaschen worden, wurde das in der Flüssigkeit enthaltene Uebermaß von Kali durch Salpetersäure gesättigt und dieselbe erhitzt. Hierdurch schied sich die grüne Materie in Gestalt von Flocken aus und die Flüssigkeit behielt nur eine röthlich gelbe Farbe.

Die grünen Flocken wurden dem vom Kali unaufgelöst gelassenen Rückstande hinzugefügt und die gelbe Flüssigkeit mehreren Proben unterworfen, mittelst welcher man das Daseyn von Chromsäure in derselben erkannte.

Der grüne Rückstand löste sich, wie er mit concentrirter Salzsäure behandelt wurde, großen Theils auf und gab eine sehr schön grüne Flüssigkeit; es blieb aber eine Portion schwarzes Pulver zurück, auf welches das Kali noch nicht

gewirkt hatte, und welches nun auch die Salzsäure nicht weiter angriff. Durch mehrmahlige Wiederhohlung der Behandlung mit Kali und Säure wurde es gänzlich aufgeschlossen und die Chromsäure mit dem Kali, die grüne Substanz mit der Säure verbunden.

Die Betrachtung dieses Verfahrens ließ uns einsehen: 1) daß das schwarze Pulver eine innige Verbindung von Chrom und dem neuen Metall sey; 2) daß durch die angewandte starke Hitze und die Einwirkung des Kali das Chrom sich oxydire und zur Säure werde; 3) daß das Kali es alsdann von dem neuen Metall absondern könne, welches auch anfange, sich durch dieses Verfahren zu oxydiren.

Es war jetzt die in der Säure aufgelöste grüne Substanz zu untersuchen. Die Auflösung wurde daher abgedampft, in der Absicht, um die überschüssige Säure zu entfernen; aber man war sehr überrascht zu sehen, daß bey Einwirkung der Wärme ihre satte grüne Farbe in Dunkelblau und zuletzt in schönes Braunroth überging. Nachdem die größte Menge der überschüssigen Säure verdampft war, wurde der Rückstand durch folgende Mittel geprüft.

1) Die Alkalien bewirkten darin einen bräunlich rothen Niederschlag; 2) ein kleines Stück grünes schwefelsaures Eisen beraubte die Auflösung sogleich ihrer rothen Farbe und machte sie aus dem Blauen in Grün übergehend, welches letztere mit der Zeit noch dunkler wurde; 3) das blausaure Kali bildete darin einen grünen Niederschlag, der an der Luft bläulich wurde; 4) durch Gallapfeltinctur wurde sie schwärzlich braun gefällt; 5) die

Salmiakauflösung bewirkte darin keinen Niederschlag, wie in der Platinauflösung; 6) Zinnsolution in die verdünnte Auflösung gegossen, machte sie nicht dunkler roth, wie sie es bey einer Platinauflösung thut; 7) Wurde diese Auflösung zu einer solchen von Platin, die durch Salmiak gelb gefällt wurde, gegossen, so erhielt man jetzt durch dasselbe Mittel einen rothen Niederschlag. Dieser letztere Versuch zeigte, daß diese Substanz die Ursache der verschiedenen Farben sey, welche, wie wir oben gesehen haben, die Niederschläge durch Salmiak aus verschiedenen Platinauflösungen annehmen, so wie dies auch durch das oben angegebene Verhalten der Auflösungen dieser Niederschläge gegen das Kali und des aus ihnen reducirten Metalls gegen die Salpetersalzsäure bewiesen wird. Der grüne, durch das Kali bewirkte Niederschlag nähmlich und das schwarze Pulver, welches bey Auflösung des aus dem rothen Salze erhaltenen Metalls in Salpetersalzsäure zurück bleibt, läßt sich zu einem Metall reduciren, welches dieselben Eigenschaften besitzt, wie das aus dem bey Auflösung des Platins gebliebenen schwarzen Rückstande dargestellte.

Die eben gedachten Versuche zeigten, daß in diesem Rückstande ein neues Metall in Verbindung mit Chromium enthalten sey. Zu mehrerer Ueberzeugung aber war es nöthig es in ganz reinem Zustande und in metallischer Gestalt darzustellen. Zu diesem Behuf wurde die obige Auflösung, da die Versuche mit derselben die Gegenwart einer kleinen Menge Eisen anzeigten, zur Trockne abgedunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt; dieser löste das salzsaure Eisen auf und ließ ein rothes Pulver zurück, in welchem auch die sorgfältigsten Prüfungen keine Spur von

gewirkt hatte, und welches nun auch die Salzsäure nicht weiter angriff. Durch mehrmahlige Wiederhohlung der Behandlung mit Kali und Säure wurde es gänzlich aufgeschlossen und die Chromsäure mit dem Kali, die grüne Substanz mit der Säure verbunden.

Die Betrachtung dieses Verfahrens ließ uns einsehen: 1) daß das schwarze Pulver eine innige Verbindung von Chrom und dem neuen Metall sey; 2) daß durch die angewandte starke Hitze und die Einwirkung des Kali das Chrom sich oxydire und zur Säure werde; 3) daß das Kali es alsdann von dem neuen Metall absondern könne, welches auch anfange, sich durch dieses Verfahren zu oxydiren.

Es war jetzt die in der Säure aufgelöste grüne Substanz zu untersuchen. Die Auflösung wurde daher abgedampft, in der Absicht, um die überschüssige Säure zu entfernen; aber man war sehr überrascht zu sehen, daß bey Einwirkung der Wärme ihre satte grüne Farbe in Dunkelblau und zuletzt in schönes Braunroth überging. Nachdem die größte Menge der überschüssigen Säure verdampft war, wurde der Rückstand durch folgende Mittel geprüft.

1) Die Alkalien bewirkten darin einen bräunlich rothen Niederschlag; 2) ein kleines Stück grünes schwefelsaures Eisen beraubte die Auflösung sogleich ihrer rothen Farbe und machte sie aus dem Blauen in Grün übergehend, welches letztere mit der Zeit noch dunkler wurde; 3) das blausaure Kali bildete darin einen grünen Niederschlag, der an der Luft bläulich wurde; 4) durch Gallapfeltinctur wurde sie schwärzlich braun gefällt; 5

dehnung unserer Versuche wahrnehmen konnten und deren man fernerhin ohne Zweifel noch mehrere entdecken wird, sind von denen aller übrigen Metalle so verschieden, daß man unmöglich in der Substanz, welcher sie zukommen, ein eigenthümliches Metall verkennen kann. Was wir bis jetzt darüber wissen, ist hinreichend zu zeigen, daß man noch kein reines Platin gehabt habe, denn dies neue Metall wurde auch in dem von Jeannety und Necker-Saussure bearbeiteten gefunden. Es ist nicht zu zweifeln, daß dieses Metall die Eigenschaften des reinen Platins nicht sehr modificiren sollte. Man kennt also die des letztern noch nicht, sondern sie müssen der Gegenstand neuer Untersuchungen seyn.

Man kann demnach aus der vorstehenden Untersuchung folgern, daß das rohe in Körnern aus Peru gebrachte Platin wenigstens neun verschiedene Substanzen enthalte; Quarz- und Eisensand, Eisen, Schwefel, der wahrscheinlich zu Schwefelmetall verbunden ist, Kupfer, Chrom, Titan, Gold, Platin und ein neues Metall. Ich werde in einer andern Abhandlung, welche bestimmt ist, die Eigenschaften dieses Metalls weiter zu entwickeln, zeigen, in welcher Beziehung es mit dem Palladium stehen mögte.

Ich muß hier noch bemerken, daß der Bürger Collet-Descotils, einer unserer Bergwerks-Eleven, welcher in der Chemie sehr unterrichtet ist und der Wissenschaft einen Mann verspricht, der gemacht ist, ihre Grenzen zu erweitern, mit uns zu gleicher Zeit und vielleicht noch vor uns das neue, das Platin begleitende, Metall entdeckt habe. Er hat die meisten der oben beschriebenen Thatsachen gefunden, und dem Ruhm, welchen er durch seine interessante

Eisen entdecken konnten. Dieser Rückstand stieß bey dem Glühen in einem Platintiegel zuerst salzsaure Dämpfe aus, und nachher verflüchtigte sich eine Substanz, welche die Flamme der Kohlen schön blau färbte; zuletzt blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches Säuren nicht angriffen. Dieses wurde, mit Borax bedeckt, eine Stunde durch der Wirkung eines heftigen Feuers ausgesetzt und dadurch ein weißes, zum Theil geflossenes, brüchiges Metall erhalten, welches zum Theil mit dem Borax vermengt war. Um alles Metall von letzterm abzusondern, wurde das Ganze gepülvert und so lange gewaschen, bis die Trennung vollständig erfolgt war.

Dieses so gereinigte Metall löset sich in keiner einfachen Säure auf; verbindet sich aber mit der Salpetersalzsäure und giebt mit ihr eine sehr dunkelrothe Auflösung, die großen Quantitäten Wassers eine sehr starke Farbe mittheilt. Diese Auflösung geht weit schwerer vor sich, als die des Platins und erfordert auch mehr Säure; sie wird durch Salmiak nicht gefällt; verliert durch schwefelsaures Eisen ihre Farbe; giebt mit dem blausauren Kali einen braunen Niederschlag, der an der Luft grün wird und theilt der Auflösung des reinen Platins die Eigenschaft mit, durch Salmiak sehr dunkelroth niedergeschlagen zu werden. Letzteres geschieht aber nur, wenn das Metall zum höchsten Grade oxydirt und mit braunrother Farbe aufgelöst ist, nicht, wenn die Farbe der Auflösung grün ist und die Alkalien das Metalloxyd daraus in grünen Flocken niederschlagen. Durch Galläpfelsäure wird es grünlich braun und durch Schwefelwasserstoff kastanienbraun gefä

Diese Eigenschaften, welche wir bey d

dehnung unserer Versuche wahrnehmen konnten und deren man fernerhin ohne Zweifel noch mehrere entdecken wird, sind von denen aller übrigen Metalle so verschieden, daß man unmöglich in der Substanz, welcher sie zukommen, ein eigenthümliches Metall verkennen kann. Was wir bis jetzt darüber wissen, ist hinreichend zu zeigen, daß man noch kein reines Platin gehabt habe, denn dies neue Metall wurde auch in dem von Jeannety und Necker-Saussure bearbeiteten gefunden. Es ist nicht zu zweifeln, daß dieses Metall die Eigenschaften des reinen Platins nicht sehr modificiren sollte. Man kennt also die des letztern noch nicht, sondern sie müssen der Gegenstand neuer Untersuchungen seyn.

Man kann demnach aus der vorstehenden Untersuchung folgern, daß das rohe in Körnern aus Peru gebrachte Platin wenigstens neun verschiedene Substanzen enthalte; Quarz- und Eisensand, Eisen, Schwefel, der wahrscheinlich zu Schwefelmetall verbunden ist, Kupfer, Chrom, Titan, Gold, Platin und ein neues Metall. Ich werde in einer andern Abhandlung, welche bestimmt ist, die Eigenschaften dieses Metalls weiter zu entwickeln, zeigen, in welcher Beziehung es mit dem Palladium stehen möge.

Ich muß hier noch bemerken, daß der Bürger Collet-Descotils, einer unserer Bergwerks-Eleven, welcher in der Chemie sehr unterrichtet ist und der Wissenschaft einen Mann verspricht, der gemacht ist, ihre Grenzen zu erweitern, mit uns zu gleicher Zeit und vielleicht noch vor uns das neue, das Platin begleitende, Metall entdeckt habe. Er hat die meisten der oben beschriebenen Thatsachen gefunden, und dem Ruhm, welchen er durch seine interessante

Arbeit verdient, dürfen die von uns bekannt gemachte Resultate keinen Abbruch thun. Die Uebereinstimmung unserer Beobachtungen mit den seinigen, ohne daß vor der Abfassung unserer Abhandlungen einige Mittheilung unter uns Statt gefunden, muß die Richtigkeit unserer Entdeckung noch in die Augen springender machen.

II.

Beytrag zur Kenntniß des Nickels und seiner Oxyde

Von Christian Friedrich Bucholz.

Lange Zeit ist bereits verflossen, seitdem Cronstedt das Nickel entdeckte und der vortreffliche Chemiker Bergman mit großem Aufwand von Scharfsinn und Fleiß nicht nur dessen Eigenthümlichkeit, woran man zu jener Zeit noch sehr zweifelte, darthat; sondern uns auch sehr viele Eigenschaften dieses neuen Metalls kennen lehrte; und dennoch sind wir jetzt beynahe um Nichts weiter in der Kenntniß desselben gekommen. — Mangel an Substanzen, woraus man es darstellen könnte, scheint nicht die Ursache zu seyn, daß sich die Scheidekünstler der letztern drey Decennien nicht mehr, als es wirklich geschehen, mit dessen Untersuchung beschäftigten; vielmehr ist größten Theils der jetzt herrschende Hang durch Entdeckung neuer Stoffe zu glänzen,

der Grund der zu großen Vernachläßigung der Untersuchung der ältern bekannten Körper und nahmentlich des Nickels. Diese Vernachläßigung geht so weit, daß man noch nicht einmahl weiß, ob das Nickel in verschiedenen Zuständen der Oxydation dargestellt werden könne: da man doch hierüber bey mehreren nach ihm entdeckten Metallen weit unterrichteter ist. Eben so vermißt man noch eine bestimmte Angabe, unter welchen Umständen das Nickeloxyd vom Ammonium aufgenommen wird; vieler andern Lücken in unserer Kenntniß von den Eigenschaften des Nickels nicht zu gedenken. — Nicht selten wird man durch solche unbestimmte Angaben, als wie die der Auflösbarkeit des Nickeloxyds in Ammonium zu vergeblichem Zeit- und Kostenaufwand veranlaßt. — In einem solchen Falle befand ich mich kürzlich, als ich durch Digestion des aus dem Nickelammonium durchs Erhitzen abgeschiedenen apfelgrünen Nickeloxyds mit reinem flüssigen Ammonium, Nickelammonium bereiten wollte: Das Ammonium war nach 24stündiger Digestion kaum gefärbt, und wurde selbst nach ½stündigem Sieden nicht stärker gefärbt. — Bey Anwendung des flüssigen kohlensauren Ammonium hingegen erhielt ich ohne alles Erhitzen eine schön dunkelblau gefärbte Auflösung. — Eben so wurde durch kohlensaures Kali frisch gefälltes Nickeloxyd von reinem Ammonium bey derselben Behandlung aufgenommen. — Diese Resultate, zu Folge welchen die Kohlensäure als Zwischenmittel zur Auflösung des Nickeloxyds in Ammonium nöthig zu seyn schien, waren mir zu unerwartet, als daß ich es nicht hätte der Mühe werth halten sollen, sie näher zu prüfen. Das Nickeloxyd, welches ich zu den deshalb angestellten Versuchen

verwendete, war durch folgendes Verfahren gewonnen: Vier Unzen des reinsten gelblich kupferfarbenen Kupfernickels wurden feingepülvert und, mit dem 8ten Theil Kohle gemengt, bis zum Verschwinden jedes Schwefel- und Arsenikdampfs unter anhaltendem Umrühren geröstet. Die hierdurch erhaltene Masse wurde mit vier Unzen concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser zwölf Stunden unter abwechselndem Sieden digerirt, und nach dem Abgießen der schön grün gefärbten Flüssigkeit das Verfahren mit der Hälfte jener Säure wiederhohlt. Der ausgesüßte und getrocknete Rückstand wog zwey Drachmen, sah bräunlich grau aus und enthielt neben Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kieselerde der Bergart, noch etwas Nickeloxyd. Die zusammengegossenen ganz klar dargestellten Auflösungen wurden, bis die vorwaltende Säure neutralisirt war, mit Auflösung von reinem kohlensaurem Kali versetzt und nun gelinde verdunstet. Nach Absonderung einer sehr geringen Menge eines weißen Pulvers, welches sich wie Arsenikoxyd verhielt und nachdem sich schwefelsaures Kali herauskrystallisirt hatte, schoß das schwefelsaure Nickel in schön smaragdgrünen vierseitigen Säulchen beym Erkalten an. Die wenige übrig gebliebene Mutterlauge war noch schön grün gefärbt, daher ich hoffte, daß das schwefelsaure Nickel frey von Kobalt seyn würde, welches sich aber nachher nicht so fand. Die Krystallen, welche 3 Unzen 6 Dr. betrugen, wurden in destillirtem Wasser aufgelöst und durch reines kohlensaures Kali das Nickeloxyd mit weißgrüner Farbe ausgeschieden. — Nach gehöriger Auswaschung des Niederschlags wurde solcher noch feucht mit zwey Pfund flüssigem reinen Ammonium übergossen und öfters geschüt-

telt. Nach vier Stunden hatte es sich großen Theils und durch einen Zusatz von noch einem halben Pfund reinem Ammonium bis auf 10 Gran, welche größten Theils Eisen waren, gänzlich aufgelöst. Die dadurch erhaltene schön rein blaue Auflösung wurde nach dem Filtriren in eine Retorte mit angefügter Vorlage gethan und gekocht, wodurch das Nickeloxyd sich als ein schön apfelgrünes Pulver absonderte, welches ausgesüßt und getrocknet eine Unze und sechs Drachmen betrug.

Zur Prüfung seiner Reinigkeit stellte ich folgende Versuche an.

1. Etwas davon anhaltend mit ätzendem Kali gerieben, ließ weder durch den Geruch, noch durch an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Papier entstehende weiße Dämpfe, Ammonium entdecken.

2. 3. 4. Etwas davon mit reiner, mäßig concentrirter Salpetersäure und eben solcher Schwefelsäure übergossen, ging ins Graue über, hierauf löste es sich unter Entwickelung nur sehr weniger Luftbläschen mit grüner Farbe auf. — Es konnte also nur sehr wenig Kohlensäure gegenwärtig seyn. Bey Uebergießung mit Salzsäure von 1,120 Eigenschwere wurde es ebenfalls grau, doch verlor sich diese Farbe schneller und die Auflösung wurde schön grün; während dessen entwickelte sich eine große Menge oxygenirte Salzsäure.

5. Etwas von dem Oxyde wurde in einem Gläschen mit engem Halse eine Viertelstunde mäßig stark geglühet. Es entwickelte sich Sauerstoffgas, welches sich dadurch zeigte, daß ein in die Mündung des Gläschens gehaltenes

glimmendes Holzspänchen sogleich mit Geräusch entflammte. Das geglühete Oxyd war ins Graue umgewandelt.

6. Dieses geglühete graue Oxyd mit Salzsäure übergossen, gab während dem ruhigen Auflösen keine Spur von oxygenirter Salzsäure aus; selbst nicht als das Gemische bis zum Sieden erhitzt wurde.

Sehr leicht hätten diese letztern Versuche zu dem Schlusse leiten können: Das Nickel ist fähig in zwey verschiedenen Zuständen der Oxydation zu erscheinen; in welchen es verschiedene Farben besitzt, und in der Salzsäure sich mit Absetzung von Sauerstoff oder ohne dieselbe auflöst. Allein die Muthmaßung eines Kobaltsgehalts, den die folgenden Versuche auch darthaten, hielt mich noch von dieser Folgerung ab.

7. Die völlig gesättigte Auflösung des salzsauren Nickels vom Versuch 6 auf weißes Papier gestrichen, ließ nach dem Abtrocknen einen kaum bemerkbaren blaßgrünen Fleck zurück, der durch Erhitzung grüngelb gefärbt wurde, welche Farbe nach dem Erkalten wieder verschwand. Deutlich zeigte diese Erscheinung die Gegenwart von Kobaltoxyd.

8. Etwas von dem Nickeloxyd wurde in Salpetersäure aufgelöst und durch reines Ammonium zersetzt, hierauf so viel Ammonium noch hinzugefügt, daß sich der entstandene grüne Niederschlag sehr wohl hätte wieder auflösen können, wenn es lauter Nickeloxyd gewesen wäre: allein die dunkelblau gefärbte Auflösung enthielt noch eine beträchtliche Menge Niederschlag, welcher sich ohngeachtet des freyen Ammonium und eines anhaltenden Schüttelns nicht auflösen wollte, und nach dem Filtriren und Auswa-

schen ein schmutzig dunkler grünes Pulver darstellte, welches sich unter Entwickelung von oxygenirter Salzsäure in Salzsäure auflösete, eine schöne grüne sympathetische Tinte darstellte und noch etwas Nickel enthielt.

9. In die Versuch 3. enthaltene Auflösung des schwefelsauren Nickels wurde ein polirtes Stück Eisen 6 Stunden lang gelegt: aber es erfolgte nicht der mindeste Kupferniederschlag; selbst alsdann nicht, wenn das Gemische zum Sieden gebracht wurde. — Von Kupfer war unser Nickeloxyd sonach frey.

10. Eine gesättigte Auflösung in Salzsäure gab durch Hinzufügung von blausaurem Kali sogleich einen schmutzig braunrothen Niederschlag, der sich unmerklich ins Violette zog, beym Trocknen dunkler an Farbe wurde und den violetten Schein verlor. Wurde zu einer solchen Auflösung so viel Eisenauflösung getröpfelt, daß das Eisen den 750sten Theil des Nickels betrug, so war der Niederschlag sogleich hervorstechend blau.

11. Etwas geistige Galläpfeltinktur bewirkte sogleich einen schmutzig leberfarbenen, kaum merklich ins grüne fallenden Niederschlag. Auf den Zusatz von Eisenauflösung wie im vorigen Versuch entstand durch dieses Reagens sogleich ein graulichschwarzer Niederschlag.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß das Nickeloxyd frey von Eisen gewesen sey. Daß es auch keinen Arsenik mehr enthalte, ließ sich schon aus der Darstellungsart desselben muthmaßen. Es zeigte sich aber auch keine Spur von Arsenikdämpfen, wie 30 Gran davon mit einem Zusatz von Kohlenpulver in einem Schmelztiegel fast bis zum

Weißglühen erhitzt, und während des Umrührens kalte metallische Körper darüber gehalten wurden [1]).

Hingegen hatten der 8. und 9. Versuch die Gegenwart von etwas Kobaltoxyd dargethan. Der bisherige Mangel eines Verfahrens, das Nickeloxyd völlig rein von Kobaltoxyd darzustellen, brachte mich zu dem Entschluß, vor der Hand die vorzunehmenden Versuche mit diesen kobalthaltigen Nickeloxyde zu veranstalten. Ich hoffte durch die Kenntniß der Eigenschaften des Kobaltoxyds und durch die noch zu erlangende von den Eigenschaften eines von Kobalt reinen Nickeloxyds, in Stand gesetzt zu werden, zu beurtheilen, welche Erscheinungen bey den zu veranstaltenden Versuchen etwa dem Einflusse des Kobaltoxydes zuzuschreiben seyn dürften.

Ich verfolgte nun zuerst die Beobachtungen über das Verhalten des Ammonium zum Nickeloxyd.

12. 5 Gran des letztern wurden 24 Stunden mit ½ Unze reinen flüssigen Ammoniums digerirt. Es erfolgte aber hierdurch nicht die mindeste Färbung, auch kaum wie das Gemenge 1 Stunde lang fast bis zum Sieden erhitzt wurde. Die beynahe wasserhelle ammonische Flüssigkeit wurde von dem etwas blasser grün gewordenen Nickeloxyde abfiltrirt, mit reiner Salzsäure gesättigt und hierauf einige Tropfen gewasserstofftes Schwefelammonium zugesetzt. Es erfolgte hierdurch ein bloßer graulichweißer Schwefelniederschlag.

1) Diese Probe ist nicht so sicher, als wenn in eine gesättigte concentrirte Auflösung des Nickeloxyds in Salpetersäure, salpetersaures Silber oder Bley getröpfelt wird. G.

schlag, welchen einige wenige grauere Flocken beygemengt zu seyn schienen; dahingegen durch Zusatz eines Tropfens Nickelammoniums ein grauschwarzer Niederschlag erfolgte. Es war also nur eine Spur vom Nickeloxyd, höchstwahrscheinlich durch Vermittelung der noch beym Nickeloxyd befindlichen geringen Menge Kohlensäure, von reinen Ammonium aufgelöst worden. Auf das rückständige Nickeloxyd hatte frisches Ammonium, wie die völlige Farbenlosigkeit und die eben gedachte Prüfung zeigte, nicht im Mindesten gewirkt.

Genau dasselbe Resultat bey ganz gleichem Verfahren zeigte sich, wie ein Nickeloxyd, welches aus der salzsauren Auflösung durch möglichst Kohlensäurefreyes Kali gefällt und ausgesüßt worden, und sich in Salpetersäure mit Entwickelung von nur sehr wenigen Gasbläschen auflöste, noch feucht zum Versuch angewandt wurde.

Durch diese Versuche war also die Unauflöslichkeit des von Kohlensäure freyen Nickeloxyds in reinem flüssigen Ammonium dargethan. Jetzt war zu untersuchen: wie sich das kohlensaure Ammonium verhalte.

13. 5 Gran des mehrerwähnten Nickeloxyds wurden mit 1 Unze flüssigen kohlensaurem Ammonium, welches den vierten Theil trocknes Ammonium enthielt, digerirt. Schon nach einer halben Stunde war die Flüssigkeit merklich blau gefärbt, was immer mehr zunahm, so daß nach 24 Stunden alles bis auf einen geringen graugrünen Rest aufgelöst war. Auch dieser Rest löset sich noch in frischem kohlensauren Ammonium mit violettrother Farbe auf, und gab durch diese Farbe den Kobaltgehalt zu erkennen.

14. Eben so verhielt sich das obige durch kaustisches Kali gefällte Nickeloxyd, wenn es sowohl im noch feuchten als im getrockneten Zustande mit Auflösung von kohlensaurem Ammonium behandelt wurde. Es entstand mit beyden eine schöne gesättigt blaue, ein wenig ins violette spielende Flüssigkeit. Bey Anwendung des getrockneten Oxyds war etwas nickelhaltiges Kobaltoxyd unaufgelöst geblieben.

Diese Versuche thaten also auf das bestimmteste die Auflöslichkeit des Nickeloxyds im kohlensauren Ammonium dar. Es ließ sich aus ihnen schon vermuthen, daß auch das reine Ammonium das Nickeloxyd auflösen würde, wenn es ihm in kohlensaurem Zustande dargeboten würde.

15. Diese Vermuthung wurde in diesem Versuche vollkommen dargethan, indem Nickeloxyd, welches aus einer salzsauren Auflösung durch reines kohlensaures Kali gefällt und gehörig ausgesüßt worden, sowohl im getrockneten als im noch feuchten Zustande, (in letzterm in ungleich kürzerer Zeit) durch Digestion mit reinem flüssigen Ammonium mit ähnlicher Farbe, wie in den vorigen Fällen, gänzlich aufgelöst wurde.

Da der oben mitgetheilte Vers. 5. zeigte, daß durchs Glühen die grüne Farbe des Nickeloxyds in die graue umgeändert würde, und es wahrscheinlich war, daß es dadurch auf eine niedere Stufe der Oxydation versetzt werde, so war zu untersuchen: wie sich das reine und kohlensaure Ammonium gegen das so veränderte Nickeloxyd verhalte?

16. Es wurden daher fünf Gran geglühetes graues Nickeloxyd vierundzwanzig Stunden mit einer halben Unze

reinem flüssigen Ammonium digerirt und dabey öfters umgeschüttelt. Völlig ungefärbt war hierbey das Ammonium geblieben, und durch die oben angeführte Behandlung mit Salpetersäure und gewasserstofftes Schwefelammonium war nicht die geringste Spur von aufgelöstem Nickeloxyde zu entdecken. Der Erfolg war nicht besser, wie dasselbe Verhältniß von Materialien 8 Tage lang auf angezeigte Art mit einander behandelt wurde.

17. Ganz dasselbe Resultat wurde erhalten, wie 5 Gran des oben bemerkten Nickeloxyds mit kohlensaurem Ammonium behandelt wurden. Weder nach 24stündigem Digeriren und Erhitzen bis zum Kochen, noch nach achttägiger Digestion war weder durch Farbe noch durch die erwähnten Reagentien, eine Spur von aufgelöstem Nickeloxyd zu erkennen.

Diese Versuche bewiesen also auf das Deutlichste, daß geglühetes Nickeloxyd weder vom reinen Ammonium noch vom kohlensauren aufgelöst werde. Da ich in den Versuchen, wo das von Kohlensäure freye Nickeloxyd mit reinem flüssigen Ammonium behandelt wurde, das Nickeloxyd um so grauer werden und seine grüne Farbe um so mehr verlieren sah, je öfter diese Behandlung wiederhohlt wurde, so mußte ich auf den Gedanken kommen: ob dadurch dasselbe ebenfalls zum Theil desoxydirt werde? War dieses der Fall, so mußte es den eben erzählten Versuchen zu Folge nachher sich schwieriger oder wohl gar nicht im flüssigen kohlensauren Ammonium auflösen lassen. Hierüber sollten mich folgende Versuche belehren:

18. Fünf Gran des oftgedachten Nickeloxyds wurden mit zwey Unzen flüssigem reinen Ammonium 24 Stunden

digerirt und hierauf 5 Minuten gelinde gekocht. Das Ammonium war farbenlos und hatte, wie die Prüfung ergab, Nichts aufgenommen; das Nickeloxyd hatte seine schöne grüne Farbe mit einer grünlichgrauen vertauscht. Nachdem Aussüßen wurde es jetzt mit einer Unze flüssigem kohlensauren Ammonium wie vorhin behandelt. Die nur schwache Färbung der Flüssigkeit und die geringe Abnahme des Oxyds bey Behandlung mit einer so großen Menge derselben zeigte allerdings, daß das Nickeloxyd durch die Behandlung mit reinem Ammonium Sauerstoff verlohren habe, oder wenigstens schwerauflöslicher in kohlensaurem Ammonium geworden sey.

19. Eben so viel Nickeloxyd wurde jetzt zu zwey auf einander folgenden Mahlen mit einer Unze reinem Ammonium im verstopften Glase, das erste Mahl drey Tage, das andere Mahl, nachdem es vorher ausgesüßt worden, zwey Tage bey mittlerer Temperatur unter manchmahligem Schütteln stehen gelassen, ohne künstliche Wärme anzuwenden. Es zeigten sich dabey, in Hinsicht der Einwirkung des Ammonium, alle die Erscheinungen, die schon oben in Versuch 12. angeführt sind. Das etwas grau gewordene, nochmahls ausgesüßte Oxyd wurde nun mit einer Unze flüssigem kohlensauren Ammonium übergossen und zum Gegenversuch in einem andern Glase die gleiche Menge von frischem Oxyd und kohlensaurem Ammonium angesetzt. Hier zeigte sich nun, daß das Ammonium mit dem frischen Nickeloxyd ohne alle Erwärmung schon nach sechs Stunden sich stark blau gefärbt und nach vierundzwanzig Stunden gesättigt hatte. Das Gemenge von schon mit reinem Ammonium behandelten Nickeloxyde und kohlensau-

rem Ammonium hingegen war nach 6 Stunden noch nicht bemerkbar, nach 24 aber etwas stärker gefärbt, was nach neuen 24 Stunden noch mehr zugenommen hatte. Jedoch war die Farbe bey weitem noch nicht so stark als bey dem mit frischem Oxyd angestellten Ammonium. — Es ergiebt sich aus dem Gesagten, daß auch unter diesen Umständen das kaustische Ammonium jene Veränderung in dem Nickeloxyd hervorbringe, wodurch es im kohlensauren unauflöslich wird, jedoch nicht so stark, als wenn es noch durch Wärme unterstützt wird.

Resultate der bisher erzählten Versuche.

a) Durch das oben beschriebene Verfahren kann man wohl ein von andern [a]) Stoffen, aber nicht von Kobaltoxyd freyes Nickeloxyd aus dem Kupfernickel darstellen.

b) Kohlensaurefreyes Nickeloxyd ist in flüssigem reinen Ammonium unauflöslich; auflöslich dagegen in kohlensaurem Ammonium.

c) Kohlensaures Nickeloxyd wird auch vom kaustischen Ammonium aufgelöset.

d) Die Kohlensäure ist also bey dieser Verbindung das Zwischenmittel.

e) Das Nickel scheint in zweyerley Zuständen der Oxydation vorkommen zu können: vollkommen und unvollkommen oxydirt. In den letztern scheint es zu gelangen, wenn das grüne Oxyd geglühet wird.

---

a) Doch nur von denen, die in dem vom Herrn Verfasser angewandten sehr reinen Kupfernickel gerade gegenwärtig waren. G.

f) Im unvollkommen oxydirten oder geglüheten Zustande wird das Nickeloxyd weder durch kohlensaures noch reines Ammonium aufgelöset.

g) Das reine Ammonium scheint desoxydirend, besonders in der Wärme, auf das kohlensäurefreye Nickeloxyd zu wirken, und es dadurch im kohlensauren Ammonium unauflöslich zu machen.

Auf diese Unauflöslichkeit des kohlensäurefreyen Nickeloxyds in kaustischem Ammonium und die Auflöslichkeit eben solchen Kupferoxyds in demselben glaubte ich ein Verfahren gründen zu können, um dadurch in nöthigen Fällen Kupfer und Nickel von einander zu trennen. Allein die zur Prüfung dieses Gedankens angestellten Versuche belehrten mich, daß das Nickeloxyd durch Hülfe des Kupferoxyds in reinem Ammonium auflöslich gemacht und dieses Verfahren also nicht ausführbar seyn werde.

* * *

Mehrere Betrachtungen über verschiedene wahrgenommene Erscheinungen erweckten in mir einige Ideen zu Auffindung von Methoden, jenen Kobaltgehalt vom Nickeloxyd zu trennen. Die erstere gründete sich auf die von mir bekannt gemachte [3]) Beobachtung, daß das salzsaure Kobalt flüchtig sey, das salzsaure Nickel aber nach Angabe der chemischen Lehrbücher durch die Hitze zerlegt werde. Ich hoffte daher, wenn auch nicht durch einmahlige, doch durch mehrmahlige Sublimation das Kobalt mittelst der Salz-

3) In meinen Beyträgen ꝛc. Heft 1. S. 8/13.

säure vom Nickel zu trennen. — Die zweyte stützte sich auf die Erfahrung, daß eine kobalthaltige Nickelauflösung in Ammonium, deren Farbe sich ganz ins Violette zog, und durch theilweise Zerlegung vermittelst des Verdunstens völlig blau mit einem Schein ins Grünliche, ohne Spur von Violett dargestellt wurde. Ich glaubte dadurch alles Kobaltoxyd, wenn auch mit Verlust von etwas Nickeloxyd abzuscheiden und in der zurückbleibenden Auflösung letzteres rein zurück zu behalten. Es wurden daher folgende Versuche angestellt.

1. Alle bey verschiedenen Arbeiten erhaltene, filtrirte Auflösungen des kobalthaltigen Nickeloxyds in Ammonium, welche schön blau ins Violette sich stark hinneigend erschienen, wurden vereinigt dem Verdunsten so lange ausgesetzt, bis zu verschiedenen Zeiten genommene Proben, gegen das Sonnen- und Kerzenlicht gehalten, nicht im Mindesten mehr ins Röthliche schielten, sondern die ammonische Auflösung rein blau mit einer Neigung ins Grünliche gefärbt erschien. Jetzt sonderte ich das Ausgeschiedene durchs Filtrum ab und legte es zur fernern Untersuchung bey Seite. — Die abfiltrirte blaue Flüssigkeit wurde nunmehr zur Verjagung des Ammoniums und Abscheidung des Nickeloxyds beynahe zur Trockne abgeraucht. Das abgeschiedene Oxyd wurde einige Mahl mit destillirtem Wasser abgewaschen und getrocknet. Es sah schön hellgrün aus. Nach den erzählten Erscheinungen hoffte ich, es vom Kobaltoxyde rein vor mir zu sehen: allein die gesättigt grüne Auflösung, welches es mit mäßig concentrirter Salzsäure bildete, die häufigen Dämpfe von oxygenirter Salzsäure, welche sich dabey entwickelten, und die Erscheinung einer sympathetischen Tinte, zeig-

ten mir, daß ich vergebliche Hoffnung gehegt hatte, und daß noch eine merkliche Menge Kobaltoxyd in einer Auflösung des Nickels in Ammonium gegenwärtig seyn könne, wenn solche schon völlig rein blau ohne die mindeste Neigung ins Violette erscheint. — Das durch die Verjagung des Ammoniums zuerst ausgeschiedene Oxyd war graugrün, und verhielt sich völlig wie das hellgrüne, nur daß es, nach den Erscheinungen zu urtheilen, mehr Kobaltoxyd enthielt als dieses.

Jetzt schritt ich zu den Versuchen, welche die Anwendbarkeit der ersten Idee prüfen sollten.

2. Eine Drachme des kobalthaltigen Nickeloxyds wurde in reiner Salzsäure aufgelöset, die Auflösung zur Trockne abgeraucht, die trockne Salzmasse in ein Gläschen gethan, und im Tiegelbade 1½ Stunde der starken Rothglühhitze ausgesetzt. Während dem Erhitzen entwickelten sich durch die Oeffnung des Glases einige Dünste und der Geruch nach oxygenirter Salzsäure; das Glas war etwas zusammengesintert. — Nach den Erkalten fand sich der Inhalt des Glases wie folgt: ein lockerer Anflug von goldfarbigen, wie Musivgold glänzenden, glimmerartig sich anfühlenden Blumen nahm den obersten Theil desselben ein, etwas weiter unten war eine dichtere, eben so gefärbte und beschaffene Masse; auch die am Boden des Glases noch befindliche war von der erzählten Beschaffenheit, nur schien die Farbe der Blättchen sich etwas mehr ins Grünliche zu neigen, als die der sublimirten Salzmasse. Das sämmtliche Product dieser Operation betrug 45 Gran. Dieser Erfolg ließ mich ahnden, daß die Angabe der chemischen Lehr- und Handbücher über die leichte Zerlegbarkeit des salzsauren

Nickels falsch sey, und daß ich folglich meine Absicht, das Nickel auf diese Weise vom Kobalte zu reinigen, vereitelt sehen dürfte; welches auch die fernern Untersuchungen bestätigten. — So unangenehm mir nun auch dieser nicht vorhergesehene Erfolg auf der einen Seite seyn mußte, so angenehm war es mir doch auf der andern Seite, dadurch Gelegenheit zu finden, einen alten Irrthum über die Natur des salzsauren Nickels berichtigen zu können, und ein neues chemisches Product: sublimirtes salzsaures Nickel, gefunden zu haben.

Zur Prüfung des erhaltenen sublimirten salzsauren Nikkels stellte ich folgende Versuche an.

3. Zehn Gran dieses Salzes wurde mit einer halben Unze destillirtem Wasser übergossen und damit eine Stunde unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen. Durch dieses Verfahren schien sich nur eine höchst unbedeutende Menge aufgelöst zu haben: durch Ammonium wurde wenigstens in der abgegossenen Flüssigkeit keine Veränderung hervorgebracht; nur durch gewasserstofftes Schwefelammonium zeigte sich eine unbedeutende Spur aufgelöstes Metallisches. Die Blättchen hatten unverändert ihre Farbe und Ansehen behalten, welches bewies, daß die gelbe Farbe dieser Verbindung wesentlich zukomme, und nicht etwa von Eisen herrührte, wovon, wie man sich erinnern wird, das angewandte Nickeloxyd auch frey war. Mit dem sublimirten salzsauren Kobalt ist es auch nicht zu verwechseln, da solcher bläulich ist, einige Stunden der Luft ausgesetzt, röthlich erscheint und eine rosenfarbene Auflösung giebt.

4. Es wurde jetzt wieder so viel Wasser zu obigen 10 Granen Salz geschüttet, daß es eine halbe Unze be-

trug und nun zum Sieden gebracht. Durch noch halb so viel Wasser und halbstündiges Sieden hatte sich sämmtliches Salz aufgelöst und stellte eine blaß hellgrüne Auflösung dar, welche von Ammonium im Ueberschuß blau gefärbt wurde, auf Papier gestrichen und erwärmt die grüne sympathetische Tinte darstellte, und mit reinem Kali einen apfelgrünen Niederschlag gab. Alles dieses zeigte deutlich, daß unser Sublimat salzsaures Nickeloxyd mit etwas Kobaltoxyd sey, und daß sich höchst wahrscheinlich gedachte Oxyde auf einem niedrigen Grade der Oxydation darin befinden. Durch das Resultat des folgenden Versuchs wurde letzteres noch mehr bestätiget.

5. Etwas von diesem Sublimat wurde 48 Stunden der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Es zerfloß hierdurch zu einer grünen Auflösung, an Farbe der gleich, welche durchs Sieden gedachten Salzes mit Wasser erhalten wurde. Dieses Zerfließen des selbst in siedendem Wasser so schwer auflöslichen Salzes läßt sich wohl nur dadurch erklären, daß das Nickeloxyd bey der Sublimation der salzsauren Verbindung einen Theil Sauerstoff verliere, wie dies auch die bemerkte Entwickelung von oxygenirter Salzsäure beweiset und daß solches durch die Anziehung von Sauerstoff aus der Atmosphäre die Leichtauflöslichkeit, welche wir an dem gewöhnlichen salzsauren Nickel kennen, wieder erlange.

Ich wiederholte nachher, um ein ganz reines Resultat zu erhalten, den obigen Versuch mit einem Nickeloxyd, welches auf eine in der Folge anzuzeigende Weise ganz rein von Kobaltoxyd dargestellt war.

6. Das eben bemerkte Nickeloxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, welches ohne Entwickelung von oxygenirter

Salzsäure geschah, und die mit der Auflösung auf Papier gemachte und erwärmte Schrift hatte keine ins Grüne sich neigende, sondern eine reine gelbe Farbe, zum Beweise, daß es höchstens eine Spur Kobalt enthalten könne, wenn dieser überhaupt noch darin befindlich seyn sollte. Die Auflösung wurde zur Trockne verdunstet und hierauf wie im vorigen Versuche behandelt. Die angewandte Hitze war so stark gewesen, daß das Glas erweicht worden und sich um den dritten Theil seiner Größe zusammen gezogen hatte, und dennoch war noch eine geringe Portion Salz am Boden des Glases zurück geblieben, obschon es völlig die Gestalt des sublimirten hatte.

Uebrigens war der Inhalt des Glases von folgender Beschaffenheit: Das Sublimat bestand aus sehr lockern, rein goldgelben, wie Musivgold glänzenden, sich wie Glimmer schmierig anfühlenden zarten Blättchen [4]); eine sehr geringe Portion des Nickelsalzes, welche unmittelbar das Glas berührte, schien zerlegt worden zu seyn: das abgeschiedene Oxyd war zum Theil als ein grüner Ueberzug des Glases sichtbar, zum Theil schien es die Glasmasse selbst durchdrungen zu haben; denn dasselbe war eine Achtellinie dick dunkel lederfarben tingirt. Das erhal-

4) Schon Bergmann kannte dieses Product, ohne es näher zu untersuchen. Man sehe Opuscul. physica et chemica T. Bergmann. Vol. II. Pag. 215 u. s. w., wo er sagt: residuum duo monstravit strata, quorum superius flavum auri musivi splendens, cum borace vitrum hyacinthinum, sed nullum efficiens regulum; in aere post aliquot dies liquefactum butyri consistentiam viridemque acquisivit colorem u. s. w.

tene Sublimat verhielt sich übrigens genau wie der vom kobalthaltigen Nickeloxyd erhaltene; nur waren die mit dem Decoct desselben auf Papier gezogenen und erwärmten Züge nicht grünlich gelb, sondern rein blaßgelb und bey stärkerm Erhitzen braungelb, nachher beym Erkalten wieder blaßgelb und zuletzt grün gefärbt.

7. Kaustisches Ammonium, mit dem rein goldgelben Sublimat des salzsauren Nickels gerieben, bewirkte einen graugelben Niederschlag; die über demselben stehende, überschüssiges Ammonium enthaltende Flüssigkeit war ungefärbt, nur nach einigem Stehen in Berührung mit der atmosphärischen Luft erschien sie schwach blau gefärbt und das Oxyd wurde nach und nach gelblichgrau. Nach 48 Stunden hatte noch immer das Oxyd und die Flüssigkeit dieselbe Farbe.

8. Etwas von dem vorhin erhaltenen, kobalthaltigen, goldgelben Sublimat mit Ammonium wie oben behandelt und schnell der Luft entzogen, gab einen Niederschlag, der ebenfalls graugelb und endlich gelbgrau wurde. Die überstehende Flüssigkeit war schwach koschenillroth gefärbt. Nach 24 Stunden zeigte sich die unterste Lage der Flüssigkeit etwas blau gefärbt.

9. Etwas des reinen goldgelben Sublimats mit Kalilauge im Ueberschuß gerieben, hierauf mit Wasser verdünnt, gab einen erbsenfarbenen, etwas ins Graue fallenden Niederschlag, welcher durch $\frac{1}{4}$stündiges Sieden des Gemenges etwas grauer wurde. Das kobalthaltige Sublimat verhielt sich bey derselben Behandlung eben so, nur war der Niederschlag etwas grauer.

Die Resultate der obigen Versuche in Hinsicht auf die Farbe des durch Ammonium und Kali aus dem sublimirten salzsauren Nickel niedergeschlagenen Oxyds und die Unauflöslichkeit dieses Niederschlags in Ammonium, verbunden mit der vorhin bemerkten ähnlichen Veränderung des grünen Nickeloxyds durch Glühen, der Entwickelung von oxygenirter Salzsäure bey Sublimation des salzsauren Nickels, und das Verhalten des Sublimats gegen das Wasser, je nachdem Zutritt von Sauerstoff Statt findet oder nicht, lassen wohl nicht mehr daran zweifeln, daß das Nickeloxyd sowohl an sich als in Verbindung mit Säuren auf zwey verschiedenen Stuffen der Oxydation vorkomme. Mangel an einem hinreichenden Vorrath reinen Nickeloxyds verhinderten mich bis jetzt, diesen Gegenstand genauer auszuführen und die Verhältnisse des Sauerstoffs in beyden Oxyden näher zu bestimmen.

Ich bemerke hier, daß ich mich durch Versuche mit reinem Nickeloxyd überzeugte, daß es sich gegen das Ammonium unter verschiedenen Umständen ganz so verhalte, wie von dem mit etwas Kobalt verbundenen im ersten Abschnitt gesagt ist, und also Alles, was dort ausgeführt worden, auch von dem reinen Oxyd gelte.

Aus den Resultaten der hier erzählten Versuche läßt sich folgende Characteristik des von Kobalt freyen Zustandes des Nickeloxyds aufstellen:

a) Bey der Auflösung des durch reines Kali aus Säuren gefällten Nickeloxyds in mäßig starker Salzsäure darf sich, selbst bey Erwärmung keine Spur von oxygenirter Salzsäure entwickeln.

Talkblättchen durchwachsen, von welchen die zu den folgenden Untersuchungen angewendeten Bruchstücke zuvor möglichst befreyet wurden.

Dritter Abschnitt.

Zerlegung des Fossils.

A.

a. Ein Stück desselben wurde im Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Es hatte dadurch zwey Procent am Gewicht verloren, die röthliche Farbe hatte sich in Bräunlich verändert; die Gestalt aber war ungeändert geblieben.

b. Hundert Gran des lävigirten Fossils wurden im Platintiegel einer stärkeren Glühehitze eine halbe Stunde lang unterworfen. Der Gewichtsverlust betrug jetzt fünf Gran, und die Farbe des Steinpulvers war etwas dunkler geworden.

B.

Hundert Gran wurden mit 200 Gran kohlensaurem Kali gemischt und im Platintiegel geglühet. Die Mischung zeigte keine Neigung zum Fließen, sondern kam als eine leicht zerbröckliche Masse von röthlichgrauer Farbe aus dem Feuer zurück. Sie wurde zerrieben, und mit kochendem Wasser ausgelaugt. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit war

16.

Chemische Untersuchung des Ochroits.

Vom

Obermedicinalrath Klaproth.

Erster Abschnitt.

Das Fossil, welches den Gegenstand der gegenwärtigen chemischen Untersuchung ausmacht, und dem ich aus nachher sich ergebendem Grunde den Nahmen Ochroit (Ochroïtes) beylege, bricht in der Bastnäs-Grube bey Riddarhytta in Westmannland.

Die erste Nachricht von diesem Fossil hat Cronstedt mitgetheilt, und mit dessen Beschreibung zugleich die eines anderweitigen Fossils, von Bispberg in Dalecarlien, verbunden [1]). Er betrachtete nähmlich beyde als Arten einer besondern Gattung des Eisenerzes, welches er in seinem Lehrbuche der Mineralogie unter dem Nahmen Schwerstein oder Tungstein aufgeführt, und als Ferrum calciforme, terra quadem incognita intime mixtum, charakterisirt hat.

1) Abhandlungen der Schwedischen Academie der Wissenschaften. 1751. S. 235.

Bekannter Maßen hat nachgehends Scheele den Tungstein chemisch untersucht, und dessen Natur zuerst ins wahre Licht gestellt. Diese Untersuchung betraf indessen bloß den perlfarbenen Tungstein von Bispberg, und es gründet sich nur auf die unbestättigte Meynung von einer gleichartigen Natur beyder Fossilien, daß man die Resultate von der chemischen Untersuchung des wirklichen Tungsteins auch auf jenes Fossil von Riddarhytta übertragen und solches unter dem Nahmen röthlicher Tungstein bisher noch aufgeführt hat.

Als bald nachher D'Elhuyar die Analyse des Tungsteins unternahm, und dabey auch letzteres Fossil der Prüfung unterwarf, fand er, daß dessen Bestandtheile mit denen des Tungsteins nicht übereinstimmten, wie dieses schon Bergmann vermuthet hatte; und erklärte es dagegen als eine Mischung aus

Kalkerde = = =	54
Eisen = = = =	24
Kieselerde = = =	22
	100 [2]).

Diese Angabe hat wahrscheinlich Herrn Kirwan bestimmt, gegenwärtiges Fossil, unter dem Nahmen blaßrother Kalkstein seinem Ferricalcit beyzuzählen [3]).

Einer

2) Neue Abhandl. der Schwed. Acad. der Wissensch. 1784. S. 121. Torb. Bergmann Opusc. phys. et chemic. Vol. VI. Pag. 108.

3) Mineralogie von Kirwan, aus dem Engl. 2te Ausgabe 1. B. S. 152.

Einer mir zugekommenen anderweitigen Nachricht zu Folge, hat man Baryterde als den Hauptbestandtheil dieses Fossils wollen gefunden haben.

Aus dem Folgenden wird sich ergeben, daß darin kein Tungstein, oder Scheeloxyd, auch eben so wenig Kalkerde, als Baryterde, dagegen aber eine bisher nicht gekannte, eigenthümliche Erde, enthalten sey.

Zweyter Abschnitt.

Aeußere Beschreibung des Fossils.

Die Farbe desselben hält das Mittel zwischen kermesinroth, nelkenbraun und röthlich braun; es findet sich derb und eingesprengt; auf frischem Bruche ist es schwach und zwar fettig schimmernd; der Bruch ist ausgezeichnet kleinsplittrig; die Bruchstücke sind unbestimmt eckig, nicht sonderlich scharfkantig; es ist undurchsichtig, giebt einen graulich weißen Strich, zerrieben aber ein röthlich graues Pulver; ist halbhart, spröde und schwer im hohen Grade.

Cronstedt giebt dessen eigenthümliches Gewicht = 4,988 an; ich aber habe solches bey reinen Bruchstücken nur = 4,660 gefunden.

Es scheint auf seiner Lagerstätte Strahlstein zum Begleiter zu haben; auch ist es hier und da mit zarten

Talkblättchen durchwachsen, von welchen die zu den folgenden Untersuchungen angewendeten Bruchstücke zuvor möglichst befreyet wurden.

Dritter Abschnitt.

Zerlegung des Fossils.

A.

a. Ein Stück desselben wurde im Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Es hatte dadurch zwey Procent am Gewicht verloren, die röthliche Farbe hatte sich in Bräunlich verändert; die Gestalt aber war ungeändert geblieben.

b. Hundert Gran des lävigirten Fossils wurden im Platintiegel einer stärkeren Glühehitze eine halbe Stunde lang unterworfen. Der Gewichtsverlust betrug jetzt fünf Gran, und die Farbe des Steinpulvers war etwas dunkler geworden.

B.

Hundert Gran wurden mit 200 Gran kohlensaurem Kali gemischt und im Platintiegel geglühet. Die Mischung zeigte keine Neigung zum Fließen, sondern kam als eine leicht zerbröckliche Masse von röthlichgrauer Farbe aus dem Feuer zurück. Sie wurde zerrieben, und mit kochendem Wasser ausgelaugt. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit war

Einer mir zugekommenen anderweitigen Nachricht zu Folge, hat man Baryterde als den Hauptbestandtheil dieses Fossils wollen gefunden haben.

Aus dem Folgenden wird sich ergeben, daß darin kein Tungstein, oder Scheeloxyd, auch eben so wenig Kalkerde, als Baryterde, dagegen aber eine bisher nicht gekannte, eigenthümliche Erde, enthalten sey.

Zweyter Abschnitt.

Aeußere Beschreibung des Fossils.

Die Farbe desselben hält das Mittel zwischen kermesinroth, nelkenbraun und röthlich braun; es findet sich derb und eingesprengt; auf frischem Bruche ist es schwach und zwar fettig schimmernd; der Bruch ist ausgezeichnet kleinsplittrig; die Bruchstücke sind unbestimmt eckig, nicht sonderlich scharfkantig; es ist undurchsichtig, giebt einen graulich weißen Strich, zerrieben aber ein röthlich graues Pulver; ist halbhart, spröde und schwer im hohen Grade.

Cronstedt giebt dessen eigenthümliches Gewicht = 4,988 an; ich aber habe solches bey reinen Bruchstücken nur = 4,660 gefunden.

Es scheint auf seiner Lagerstätte Strahlstein zum Begleiter zu haben; auch ist es hier und da mit zarten

Talkblättchen durchwachsen, von welchen die zu den folgenden Untersuchungen angewendeten Bruchstücke zuvor möglichst befreyet wurden.

Dritter Abschnitt.

Zerlegung des Fossils.

A.

a. Ein Stück desselben wurde im Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Es hatte dadurch zwey Procent am Gewicht verloren, die röthliche Farbe hatte sich in Bräunlich verändert; die Gestalt aber war ungeändert geblieben.

b. Hundert Gran des lävigirten Fossils wurden im Platintiegel einer stärkeren Glühehitze eine halbe Stunde lang unterworfen. Der Gewichtsverlust betrug jetzt fünf Gran, und die Farbe des Steinpulvers war etwas dunkler geworden.

B.

Hundert Gran wurden mit 200 Gran kohlensaurem Kali gemischt und im Platintiegel geglühet. Die Mischung zeigte keine Neigung zum Fließen, sondern kam als eine leicht zerbröckliche Masse von röthlichgrauer Farbe aus dem Feuer zurück. Sie wurde zerrieben, und mit kochendem Wasser ausgelaugt. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit war

genschaften abweicht. Ich nehme sie dieser wegen bis dahin, daß nähere Erfahrungen ein Anderes lehren, als eine eigenthümliche Erde an. Auch hat die sehr characteristische Eigenschaft derselben, durchs Glühen eine hellbraune Farbe anzunehmen, mir eine schickliche Veranlassung geschienen, sie mit dem, von dem griechischen Worte ὠχρὸς (flavescens, bräunlichgelb) entlehnten, Nahmen Ochroït-Erde (Ochroïta) zu bezeichnen; welcher zugleich zur mineralogischen Benennung des Fossils selbst: Ochroït (Ochroïtes) dienen kann.

Hundert Theile dieses Ochroïts von Riddarhytta haben demnach gegeben:

Ochroït-Erde	C.	c.	=	=	=		54,50
Kieselerde	=	=	a.	=	=	=	34,
Eisenoxyd	=	=	b.	=	=	=	4,
Wasser u. s. w.	A.	b.	=	=	=		5,
Verlust	=	=	=	=	=	=	2,
							100.

Vierter Abschnitt.

Eigenschaften und Verhalten der Ochroït-Erde.

1. Die Ochroït-Erde nimmt bey ihrer Fällung aus Säuren durch kohlensaure Alkalien Kohlensäure in sich auf, und beym Trocknen eignet sie sich einen Theil Wasser an.

100 Gran durch kohlensaures Ammonium gefällte, und in der Wärme ausgetrocknete Erde verloren bey Sättigung mit Salpetersäure 23 Gran.

100 Gran derselben Erde verloren durchs Ausglühen 35 Gran. Folglich ist das Verhältniß im Hundert:

Erde = = = =	65
Kohlensäure = = =	23
Wasser = = = =	12
	100.

Bey Versuchen, wo die Fällung durch kohlensaures Kali kochend geschahe, schien die Erde weniger Kohlensäure an sich zu behalten.

2. Die Erde erscheint jedes Mahl, nachdem sie durchs Glühen von der Kohlensäure und dem Wassergehalt befreyet worden, unter zimmtbrauner Farbe, deren Abstufung nach Maßgabe des angewandten stärkeren oder schwächern Feuersgrades verschieden ist. Diese Farbe wird weder von einem Hinterhalt des Eisens, noch von einem versteckten Braunsteingehalt verursacht, sondern sie ist eine Eigenthümlichkeit der Erde selbst.

3. Im Kohlentiegel eingeschlossen und dem Porcellain-Ofenfeuer übergeben, erlitt die Erde weiter keine Veränderung, sondern kam als ein lockeres braunes Pulver aus dem Feuer zurück.

4. Auf der Kohle vor dem Löthrohre glühet die Erde mit einem hellen Lichtschein.

Schmelzendes Phosphorsalz nimmt die Erde zwar in sich auf, ohne sie jedoch aufzulösen, und erhält davon

ein zartes marmorirtes Ansehen von zitrongelber Farbe. — Der Borax löset die Erde ebenfalls nicht auf. Sie zertheilt sich bloß flockig in dem ungefärbt bleibenden Boraxglase; in welcher Verbindung sie aber ihre durchs Glühen angenommene bräunliche Farbe wieder verliert und weißlich erscheint.

5. Um das Verhalten der Erde in der enkaustischen Mahlerey zu versuchen, wurde sie, mit dem gewöhnlichen Schmelzflusse in verschiedenen Verhältnissen versetzt, auf Porcellain getragen und eingebrannt. Die bemahlten Sachen kamen hellbraun aus dem Feuer zurück. Die Farbe hatte sich jedoch nicht gleichförmig verbreitet, zur Anzeige, daß keine vollständige Auflösung derselben in dem Schmelzflusse Statt gefunden hatte.

6. Die kohlengesäuerte Erde wird von den Säuren leicht und unter Aufbrausen aufgelöset. Der Geschmack der neutralen Auflösungen ist schrumpfend. Mit hinlänglichem Wasser verdünnt, erscheinen die Auflösungen farbenlos; im concentrirten Zustande hingegen neigen sie sich in blasses Amethystroth. Die geglühete Erde wird dagegen von den Säuren im Kalten nur langsam aufgelöset, und erscheinen die Auflösungen, besonders die salpetersaure, mit röthlich gelber Farbe, die aber bey Verdünnung mit Wasser verschwindet.

7. Die schwefelsaure Auflösung der Erde ist krystallisirbar. Gewöhnlich bilden sich die Krystalle auf zweyerley Art. Die in der Flüssigkeit selbst sich bildende, welche eine Abänderung des Octaëdrons zu seyn scheinen, sind schwer und von blasser amethystrother Farbe. Im Wasser lösen

sie sich nur schwer wieder auf, wozu sie gewöhnlich noch eines Zusatzes von Schwefelsäure bedürfen. Die an den Seiten des Gefäßes sich einfindende Krystallen erscheinen dagegen in concentrisch-strahlig zusammengehäuften Nadeln, die sich auch leichter im Wasser wieder auflösen lassen.

8. Wird eine gesättigte Auflösung des schwefelsauren Natrum zu einer concentrirten neutralen Auflösung der Erde in Salpeter- oder Salzsäure gegossen, so werden beyde Auflösungen zersetzt. Es bildet sich ein weißer im Wasser schwer auflöslicher Niederschlag, der aus einer Verbindung der Erde mit Schwefelsäure, letztere aber in einem geringeren Verhältnisse, als, um auflöslich zu seyn, erforderlich ist, bestehet. Durch Kochen dieses Niederschlags mit dem doppelten Gewicht kohlensauren Natrums in Wasser, wird daraus die Erde kohlengesäuert abgeschieden. Auf diesem Wege erhält man die Ochroit-Erde vorzüglich rein und frey von fremdartigen Beymischungen.

9. Auch die schweflichte Säure (Acidum sulphurosum) löst die kohlensaure Erde leicht auf, und giebt damit nadelförmige Krystallen von blasser Amethystfarbe.

10. Die Auflösung der Erde in Salpetersäure scheint wenig Geneigtheit zum Krystallisiren zu besitzen.

11. Die salzsaure Auflösung derselben hingegen liefert prismatische Krystallen, die im Weingeist auflösbar sind, diesem aber beym Verbrennen keine besondere Färbung der Flamme mittheilen.

12. Die Auflösung in Essigsäure gab keine deutliche Krystalle, sondern dickte sich zur weißen Masse ein.

13. Aus den Auflösungen in Salpeter- und Salzsäure fällen die kohlensauren Alkalien die Erde unter milchweißer Farbe. Der durch ätzende Alkalien bewirkte Niederschlag aber gehet ins Gelblichgraue über.

14. Das blausaure Kali fället die Ochroït-Erde aus den neutralen Auflösungen unter milchweißer Farbe; welcher Niederschlag jedoch durch Salpeter- oder Salzsäure wieder klar aufgelöset wird. Ist die aufgelöste Erde von einem Hinterhalte des Eisens nicht ganz frey gewesen, so offenbahrt sich dieses durch eine bläuliche Farbe.

15. Galläpfeltinctur bewirkt keine Aenderung.

16. Der vom gewasserstofften Schwefel-Ammonium entstehende Niederschlag erscheint unter gewöhnlicher gelblich weißer Farbe.

17. Mit Schwefelwasserstoff angeschwängertes Wasser verursacht keine Aenderung oder Trübung.

18. Die bernsteinsauren Neutralsalze schlagen die Erde in weißen Flocken nieder. Bey Anwendung dieses Fällungsmittels zur Absonderung des Eisengehalts darf daher das zur Erreichung dieser Absicht erforderliche Verhältniß desselben nicht überschritten werden.

19. Phosphorsaures Natrum bewirkt einen weißen Niederschlag, der nach hinzugesetzter Salpeter- oder Salzsäure wieder verschwindet.

20. Mit weinsteinsaurem Kali erfolgt ein Gleiches.

21. Durch Sauerkleesäure und sauerkleesaure Neutralsalze entsteht ebenfalls ein starker Niederschlag. Die dadurch gebildete kleesaure Ochroït-Erde unterscheidet sich

von den vorgedachten Niederschlägen dadurch, daß sie von der Salpeter- und Salzsäure nicht aufgelöset wird; woraus eine nähere Verwandtschaft der Kleesäure gegen die Ochroït-Erde hervorgehet.

22. Die fixen Alkalien äußern gegen die Ochroït-Erde kein Auflösungsvermögen. Kalilauge, welche mit der frisch gefällten und noch feuchten Erde digerirt worden, hatte davon nichts in sich aufgenommen. Eben so wenig vermogte kohlensaures Kali, welches der dadurch gefällten Erde hiernächst noch im Uebermaße hinzugefügt wurde, wieder etwas davon aufzulösen.

23. Das Ammonium scheint nur unter gewissen Umständen einiges schwaches Auflösungsvermögen zu besitzen. Eine salpetersaure Auflösung von 100 Gran kohlensaurer Erde, die jedoch vom Eisengehalt noch nicht gänzlich frey zu seyn schien, wurde mit kohlensaurem Ammonium gefällt, und zugleich damit in einem reichlichen Verhältnisse übersetzt. Nach einigen Tagen, während welchen die Mischung öfter umgeschüttelt worden, wurde die ammonische Flüssigkeit, welche gelblich gefärbt erschien, durchs Filtrum geschieden, mit Schwefelsäure vollständig neutralisirt und in die Wärme gestellt. Sie trübte sich und setzte einen grauen Niederschlag ab, welcher gesammelt und getrocknet $1\frac{1}{4}$ Gran wog. Er wurde in Salpetersäure aufgelöst und mit blausaurem Kali versetzt, wovon ein Niederschlag des blausauren Eisens erfolgte. Nach dessen Abscheidung fällete kohlensaures Kali aus der übrigen wenigen Flüssigkeit noch einen geringen Theil Erde in weißlichen Flocken.

Diese Verfahrungsart ist demnach anwendbar, um einen etwanigen Hinterhalt von Eisen zu entdecken und hinweg zu schaffen.

Fünfter Abschnitt.

Nach Anleitung dieser Erfahrungen, welche indessen noch ausführlicher verfolgt zu werden verdienen, schließt sich die Ochroit-Erde am nächsten an die Gadolin- oder Ytter-Erde an; da sie eben so wie diese in gewisser Hinsicht einen Uebergang der einfachen Erden zu den Metall-Oxyden zu machen scheint.

Mit der Ytter-Erde hat sie die Eigenschaft gemein, mit der Schwefelsäure in röthlichen Krystallen zu erscheinen, und durch blausaure Neutralsalze gefällt zu werden; unterscheidet sich aber von solcher darin, daß sie mit Säuren verbunden, keinen süßen Geschmack äußert, daß sie vom kohlensauren Ammonium nicht, oder doch nur in einem unbedeutenden Verhältnisse aufgelöset wird, und daß sie geglühet unter hellbrauner Farbe erscheint.

Bey Prüfung im Kleinen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs, giebt sich ihre Verschiedenheit von der Ytter-Erde dadurch zu erkennen, daß sie weder vom Borax, noch von den Phosphorsalzen aufgelöst wird; da hingegen die Ytter-Erde mit beyden zur klaren farbelosen Glasperle schmilzt.

* * *

Durch diese abermahlige Entdeckung eines neuen erdigen Stoffs ist nun die Zahl derjenigen Naturkörper, welche wir, nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen, unter dem Nahmen: einfache Erden, begreifen, auf Zehn gebracht worden, sie heißen Baryt- Strontion- Kalk- Talk- Thon- Glykin- Zirkon- Kiesel- Gadolin- und Ochroit-Erde. Denn, obgleich mehrere Naturforscher gegenwärtig geneigter sind, die Baryt- und Strontion-Erde aus der Reihe der Erden in die der alkalischen Salze zu versetzen, so scheinen mir doch die Gründe für die Beybehaltung der Classification derselben unter die Erden, überwiegender zu seyn.

17.

Bemerkungen über die Verdunstung der Salzsoole bey der Wärme des Dunstkreises, mit Rücksicht auf die Vortheile, welche für die Königlichen Preußischen Salinen daraus zu ziehen seyn dürften; und Untersuchung der physischen Ursachen, welche dabey wirksam sind. [1])

Von S. F. Hermbstädt.

Daß man unter wärmern Himmelsstrichen die natürlichen Auflösungen des Küchensalzes, z. B. das Meerwasser und andere salzreiche Quellen, in dazu eingerichteten Gruben, bloß durch Hülfe der Sonnenwärme und der atmosphärischen Wärme überhaupt verdunstet, und auf diesem Wege den Salzgehalt daraus ohne irgend einen Aufwand an Brennmaterial gewinnt, ist eine längst bekannte Sache.

Daß aber in einem Klima wie das unsrige, wo das Maximum der atmosphärischen Temperatur nur selten 25° Reaumur übersteigt, wo den Sommer hindurch Zeiträume

1) Vorgelesen in der Königl. Academie den 25. November 1802.

eintreten, in welchen jene Temperatur des Dunstkreises zuweilen auf 10 bis 8° herabsinkt, dem ungeachtet ein gleicher Effect möglich, und bereits ziemlich im Großen ausgeführt worden ist, verdient die ungetheilte Aufmerksamkeit sowohl des Physikers als des Finanziers: des ersteren aus dem Grunde, weil derselbe durch jene Erfahrung auf Vorstellungen hingeleitet wird, die mit den bisherigen Hypothesen über die Verdunstung nicht wohl vereinbar sind; und des letztern, weil er in dieser Möglichkeit eine Quelle zur Ersparniß und Vermehrung der Staatseinkünfte erblickt, die, vorzüglich bey dem gegenwärtig bestehenden und immer mehr wachsenden Mangel am Brennmaterial jeder Art, das reiflichste Nachdenken verdient.

Ich will daher hier nach obigen beyden Gesichtspunkten eine Nachricht von demjenigen mittheilen, was ich bey einer im abgewichenen Sommer dieses Jahres unternommenen Geschäftsreise, auf den sächsischen Salinen bey Kösen und Artern in jener Hinsicht zu beobachten Gelegenheit gehabt habe. Ich werde dem gemäß meine Abhandlung in vier Abtheilungen zerfällen, wovon die erste das Mechanische jener Verfahrungsart; die zweyte die bereits dabey angebrachten Verbesserungen; die dritte die Vortheile, welche für die Salinen des preußischen Staats daraus zu ziehen seyn dürften; und die vierte endlich eine Untersuchung über die physischen Ursachen in sich begreift, welche jenen Effect der Verdunstung bey der atmosphärischen Wärme zu veranlassen vermögend sind.

I. Von den mechanischen Vorrichtungen zur Abdunstung der Salzsoole auf den Salinen zu Kösen und Artern, bey der atmosphärischen Wärme; und den Resultaten derselben.

Die bey den sächsischen Salinen Kösen und Artern getroffenen Vorrichtungen zur Verdunstung der Salzsoole bey der atmosphärischen Wärme, sind das Resultat der Bemühungen eines eben so ingeniösen als thätigen Mannes, des Bergraths Senf, dessen Oberaufsicht gedachte Salinen anvertraut sind. Die erste Vorrichtung dieser Art fand ich bey der Saline zu Kösen, eine kleine Meile von Naumburg, nahe bey Schulpforta belegen. Sie findet sich unweit dem Gradirwerk auf einem freyen Platze. Die Soole, welche hier der atmosphärischen Verdampfung unterworfen wird, hat vorher den höchsten Grad der Gradirung ausgestanden, so daß der Rheinländische Kubicfuß derselben wenigstens 16 Pfund feste Salztheile enthält, weil bey einer schwächern Gradirung das Ausdunsten der Wäßrigkeit bey der atmosphärischen Wärme nur sehr langsam von Statten gehen würde. Die zweyte Anstalt ist bey der Saline zu Artern, sieben Meilen von Naumburg, gleichfalls in der Nähe des Gradirwerks auf einem freyen Platze errichtet.

Die zu jener atmosphärischen Soolverdampfung getroffene mechanische Vorrichtung bestehet, sowohl zu Kösen als zu Artern aus länglich viereckigen Kasten, von Kien-

holzbrettern, die ohngefähr einen Zoll dick und ganz gewöhnlich, ohne besondere Verkittung, bloß in einander gefügt sind, erbauet. Jeder Kasten ist 15 Fuß lang und 7 Fuß breit. Der Flächengehalt seines Bodens beträgt also 105 Quadratfuß. Die Seiten- und Querwände eines jeden solchen Kastens bilden zusammen genommen die Ansicht einer schiefen Ebene. Die hintere Seitenwand ist $2\frac{1}{2}$ Fuß, die vordere nur 6 Zoll hoch. Die beyden Queerwände haben die Form spitz zulaufender und an ihren Spitzen abgeschnittener Dreyecke. Die wahre Tiefe desjenigen Theils eines jeden solchen Kastens, welcher zur Aufnahme der zu verdunstenden Soole bestimmt ist, beträgt also nur 6 Zoll, und der kubische Gehalt desselben $105 \times 144 \times 6 = 90720$ Cubiczoll $= 52,5$ Cubicfuß. An der hintern hohen Wand befindet sich eine etwas geneigte Borde angebracht, welche dazu bestimmt ist, das aus der verdunstenden Soole niederfallende Salz darauf zu legen, und solches von der noch anklebenden Soole abtröpfeln zu lassen.

Jeder solcher Kasten ist außerdem mit einer beweglichen Decke versehen, die von Brettern angefertigt ist, welche in beweglichen Riemen hängen, und sich, im Fall schnell Regen einfallen sollte, leicht über einander verschieben lassen, um die ausdunstende Soole vor dem Zutritt des Regens zu schützen. Der ganze Verdunstungskasten ruhet auf einem Gerüste von hölzernen Balken, welches so weit von der Erde entfernt ist, daß man etwas gebückt darunter hinweg gehen kann, um das etwa Statt findende Durchdringen der Soole wahrzunehmen und solches abzustellen.

Von

Von dergleichen Ausdunstungskasten finden sich bey der Saline zu Kösen gegenwärtig 300 Stück. Sie sind auf ihren Gerüsten in geraden Reihen so neben einander gestellt, daß man um jeden Kasten auf dem Gerüste bequem herum gehen kann; und jede Reihe ist endlich hinter der darauf folgenden so placirt, daß die vordersten immer um einige Zolle niedriger stehen als die hinteren, um mittelst angebrachter Hähne und Rinnen, die Soole aus einem Kasten in den andern bequem überführen zu können. In diesen 300 Stück Abdunstungs-Kasten sind im Sommer-Halbenjahre 180½ 3000 Centner Salz dargestellt worden.

Bey Artern befinden sich 588 Stück solcher Kasten nach der vorher beschriebenen Construction. Jene 588 Kasten nehmen, mit Inbegriff der zum Gehen bestimmten Zwischenräume, einen Flächenraum von 210 Ellen lang und 176 Ellen breit, folglich von 36960 Quadrat-Ellen ein, und man hat darin im Sommer-Halbenjahre 180½ überhaupt 6000 Centner Salz dargestellt.

Jenes ist die mechanische Vorrichtung zu dieser atmosphärischen Soolverdampfung; die Operation selbst bestehet in Folgendem:

Nachdem die Soole bis auf den vorher beschriebenen Punct der Dichtigkeit gradirt worden ist, wird solche mittelst angebrachter Saugpumpen 3 bis 4 Zoll hoch in die Abdunstungs-Kasten geleitet, und nun die allmählig vorgehende Verdunstung abgewartet. Hier schlägt sich zuerst eine beträchtliche Portion Gips zu Boden, welcher in der Soole aufgelöst war. Wenn dieser abgeschieden ist, die Oberfläche der verdunstenden Soole mit einer dünnen Salz-

haut bedeckt wird, und ein schwaches Soggen seinen Anfang nimmt, so ist die erste Periode der Arbeit beendiget; und die zweyte nimmt ihren Anfang.

Dem gemäß wird nun die im Anfange des Soggens hergriffene Soole mittelst der vorgedachten applicirten Röhren in den zweyten Kasten abgeleitet, wogegen der Gips in dem erstern Kasten als ein feiner Schlamm zurückbleibt. Nach ein paar Tagen tritt der Prozeß des Soggens in diesem zweyten Kasten wieder ein. Das ausgesoggete Salz fällt Anfangs in ziemlich großen Würfeln zu Boden, welche an demselben eine etwas fest zusammenhängende krystallinische Masse bilden.

Wenn hier der größte Theil des reinen Salzes sich abgeschieden hat, so wird solches mittelst hölzerner Schaufeln herausgerückt, und auf die oben bemerkte, an der hintern Wand eines jeden Kastens angebrachte Bürde geschüttet, woselbst die daran klebende Soole abtröpfelt und das Salz an der warmen Luft austrocknet.

Die noch übrige flüssige Soole wird nun in den dritten Kasten abgeleitet, und daselbst ferner so lange verdunstet, bis alles krystallisirbare Salz ausgeschieden ist, und endlich eine Mutterlauge zurück bleibt, die fast nichts als zerfließbare Salze aufgelöst enthält.

Auf diesem Wege der Soolverdunstung erfolgt eine sehr langsame Absonderung des krystallisirbaren Salzes aus seinem Auflösungsmittel; es bilden sich aus eben dem Grunde schöne große, und regelmäßige Krystalle, die wenig oder gar keine zerfließbare Salztheile beygemengt enthalten.

Da endlich bey einer solchen langsamen Abdunstung die Ausscheidung des krystallisirbaren Salzes viel länger fortgesetzt werden kann, so wird auch aus einer gleichen Quantität Soole eine größere Ausbeute an festem Salz gewonnen, als bey der gewöhnlichen Siedungsart.

Tritt ja der Fall ein, daß während jener Operation kleine Insekten, leichte Stroh- und Staubtheilchen in die abdunstende Soole fallen, so werden solche darauf schwimmend erhalten, ohne daß sie niederfallen, und das krystallisirte Salz verunreinigen können, welches mit allen denjenigen Materien überhaupt der Fall ist, die specifisch leichter als Wasser und Salzsoole sind: wogegen man sich vor auffallendem Sandstaub, so wie Steinkohlen- und Braunkohlenstaub, die mit dem soggenden Salze zugleich niederfallen, sehr hüten muß.

Um hingegen die leichtern Unreinigkeiten von der Soole abzusondern und zu verhindern, daß selbige nicht leicht eine Verunreinigung des Salzes veranlassen können, wird die noch flüssige Soole beym Ueberlassen aus einem Kasten in den andern alle Mahl durch ein feines Sieb geleitet, welches die Unreinigkeiten zurückhält. Wenn während dem Abdunstungsproceß Regen einfällt, so werden die Verdunstungskasten vermittelst der daran applicirten beweglichen Bretterdecken durch zwey Menschen schnell zugedeckt: dieses wird so überaus schnell veranstaltet, daß, wie solches in meiner Anwesenheit ausgeführt wurde, in jeder Minute durch zwey Arbeiter 20 Kasten bedeckt wurden, folglich alle 300 Kasten in Köfen durch zwey Arbeiter in einem Zeitraume von funfzehn Minuten völlig bedeckt werden können,

welches, wenn nicht gerade ein Platzregen einfällt, schnell genug ist, um den Einfluß des Regens unwirksam zu machen.

So ist gegenwärtig der Zustand jener atmosphärischen Soolverdampfung beschaffen, sie hat seit einigen Jahren einen ziemlich guten Fortgang; die Ausbeute an Salz, welche aus derselben Anzahl der Kasten erzielet wird, vermehrt sich von Jahr zu Jahr, und das gewonnene Salz erscheint rein in schönen weißen Krystallen, deren specifische Dichtigkeit so groß ist, daß sie sich gegen das gewöhnliche Kochsalz wie 1,740 : 1000 verhält.

II. Von den Verbesserungen, welche diese atmosphärische Soolverdunstung bereits erhalten hat.

Es ließ sich leicht voraus sehen, daß die erste Einrichtung einer solchen atmosphärischen Soolverdampfung nicht gleich denjenigen Grad der Vollkommenheit besitzen würde, den sie anzunehmen fähig ist. Der Bergrath Senf sahe dieses ein, und die Ausführung seiner in der That sinnreichen Ideen scheinet auch wirklich mit einem glücklichen Erfolg gekrönt zu werden.

Die Abänderungen, welche die jetzt existirende Einrichtung übrig ließ, bestehen vorzüglich in folgenden:

1. In einer Ersparung der hölzernen Bretter zu den Ausdunstungskasten, so wie der Bretter und Balken zu ihren Gerüsten, da Holzersparung einen der vor-

züglichsten Gesichtspunkte ausmacht, welcher bey allen neuen Etablissements berücksichtigt werden muß.

2. In der möglichen Ersparung des bisher Statt findenden Flächenraums, der zur Aufstellung der Abdunstungskasten erfordert wird.

3. In einer noch leichtern und bequemern Bedeckungsart der Kasten bey einfallendem Regen.

Was den erstern Gegenstand dieser wünschenswerthen Verbesserungen betrifft, so hat man Hoffnung, daß dieselbe glücklich ausgeführt werden wird. Um die hölzernen Abdunstungskasten zu ersparen, gießt der Bergrath Senf auf eine sehr gut ausgedachte Art länglich viereckige Platten von gebranntem, mit Sand gemengten, und mit Leimwasser angekneteten Gips. Die größten Platten dieser Art, welche ich gesehen habe, sind zwey Zoll dick, und besitzen einen Flächengehalt von 105 Quadratfuß. Die eine Fläche ist rauh, die zweyte aber vollkommen glatt und eben. Man giebt einer jeden dieser Platten gleich beym Gießen diejenige Form, welche selbige besitzen soll, um aus mehreren Theilen derselben den ganzen Abdunstungskasten zusammensetzen zu können.

Nachdem jene Gipsplatten vollkommen ausgetrocknet sind, werden sie mit einem gewöhnlichen Oelfirniß getränkt, um dadurch ihre Zwischenräume völlig zu verstopfen, und solche für die abdunstende Soole undurchdringlich zu machen.

Von solchen Gipskasten fand ich zwey Stück vorräthig, und mit abdunstender Soole gefüllt. Sie ruheten

auf Gerüsten von Holz, so wie die ältern Hölzkasten. Die Abdunstung ging zwar darin von Statten, die Geschwindigkeit derselben verhielt sich aber zu der in den hölzernen Kästen, nur wie 3 : 4. Es war leicht einzusehen, daß der Unterschied in der Wärmeleitungsfähigkeit zwischen Holz und Gips allein den zureichenden Grund von jener verminderten Geschwindigkeit in der Abdunstung enthalten mußte; und dieses bewog den Bergrath Senf, jene Gipskasten äußerlich mit einer fünf Zoll dicken Einfassung von ausgelaugter Asche zu umgeben, welche, als ein anerkannt schlechter Wärmeleiter, nun die Ableitung der Wärme durch die Gipsmasse an die Atmosphäre verhinderte, so daß die Abdunstungsgeschwindigkeiten für die Soole, in den hölzernen so wie in den Gipskasten, nun völlig einander gleich sind.

Wenn indessen gleich bey jener Anwendung der Gipskasten, das Holz zu den Bretterkasten erspart wird, so verdiente doch noch dasjenige Holz, welches zu den Gerüsten erforderlich ist, eine vorzügliche Aufmerksamkeit.

Um die Möglichkeit seiner Ersparung auszumitteln, setzte man einen gewöhnlichen hölzernen Kasten unmittelbar in die Erde, und der Erfolg lehrte zum Erstaunen, daß hier die Abdunstung der Soole, selbst mit einer etwas größern Geschwindigkeit als in der Luft, von Statten ging. Es läßt sich daher mit Zuversicht erwarten, daß man das zum Aufstellen der Kasten erforderliche Gerüsteholz ersparen wird, daß man sie in Terrassen übereinander bloß in der Erde wird anbringen können, welches gewiß als eine der wichtigsten Verbesserungen angesehen werden muß.

Wenn gleich der Versuch zur gänzlichen Ersparung

des Holzes, bey dieser atmosphärischen Soolverdampfung einen sehr günstigen Erfolg dargeboten hat; so blieb es doch noch übrig, eine Ersparung des Flächenraums zu berücksichtigen, wenn die Aufstellung einer solchen atmosphärischen Soolverdampfung nicht zu viel Land erfordern soll. Um auch diesen Zweck zu erreichen, hat man mit Beybehaltung der Gipsplatten, Statt einer viereckigen Fläche, eine Kreisfläche gewählt, welche an ihrer Peripherie mit einem 5 Zoll hohen Rande eingefaßt ist, um die abdunstende Soole zu halten. Jene Vorrichtung begreift den Flächengehalt von $5\frac{1}{2}$ der gewöhnlichen Kasten in sich, und nimmt dabey, weil der Raum, welcher sonst zwischen jedem Kasten zum Gehen der Arbeiter bestimmt ist, hinweg fällt, weit weniger Raum ein; und die Abdunstung der Soole ging darin sehr regelmäßig von Statten.

Jene Verminderung des Raumes durch die kreisrunden Verdampfungsgefäße, hat der Bergrath Senf sehr interessant mit einer andern Bedeckungsart verbunden, die in Folgendem bestehet:

Aus dem Mittelpuncte des kreisrunden Abdunstungsbehälters erhebt sich eine cylindrische Säule, an welcher ein kegelförmiges hölzernes Gerippe befestigt und mit gefirnißter Leinewand umwunden ist. Bey einfallendem Regen wird jener Kegel schnell herumgerollt, die ganze Soolfläche ist nun wie mit einem Regenschirm bedeckt, und vor dem einfallenden Regen gesichert. Die Bewegung jenes Kegels, folglich die Bedeckung einer Soolfläche von $577\frac{1}{2}$ Quadratfuß, geschahe in meiner Anwesenheit in einem Zeitraume von fünf Sekunden, also zwanzig Mahl schneller, als

2. Notizen.

1. Verhandlungen die Chemie und ihre Anwendungen betreffend in der Batavischen Republik. [1])

I. Preisaufgaben gelehrter Gesellschaften vom Jahr 1803.

a) Niederländische Gesellschaft der National-Oeconomie (Nationale Nederlandsche Huishoudelike Maatschappy) zu Haarlem.

In der allgemeinen Versammlung, welche die Gesellschaft vom 15. bis 17. Juny hielt, bot sie

1) Demjenigen, welcher aus einem einheimischen, oder doch in der Batavischen Republik fortkommenden, ausländischen Gewächse (wofern es in derselben nicht als gewöhnliches Nahrungsmittel für Menschen gebraucht wird) Stärke bereitet, die eben so gut ist, und nicht mehr kostet, als die man aus Weizen verfertiget, und der davon eine Probe von wenigstens 10 Pfund einliefert, die goldene

1) Durch die gefällige möglichst frühe Mittheilung solcher und ähnlicher Nachrichten würde man mich außerordentlich verbinden. Sollten Personen seyn, die durch ihre Verhältnisse im Stande wären, sie mir von bestimmten Ländern und Gegenden mitzutheilen und sich dazu verbindlich machen wollten, so bin ich sehr gerne geneigt, sie dafür zu honoriren.

Gehlen.

Denkmünze, oder 50 Dukaten an. — Proben, Beweise und Zeugnisse einzureichen vor dem letzten September 1806.

2) Demjenigen, welcher aus einem einheimischen, oder doch in der Batavischen Republik fortkommenden ausländischen Gewächse, das in derselben nicht als gewöhnliches Nahrungsmittel für Menschen gebraucht wird, Wacholderbranntewein (Genever) brennt, der eben so gut, der Gesundheit so zuträglich und nicht theurer ist, als der aus Roggen gebrannt wird, und welcher davon eine Probe von wenigstens einem halben Anker einliefert, die goldene Denkmünze, oder funfzig Dukaten. — Proben und Zeugnisse einzureichen vor dem letzten September 1806.

---

b) Gesellschaft zur Beförderung des Ackerbaues zu Amsterdam.

Die Gesellschaft wiederholte folgende Frage:

Da es gewiß ist, daß, ausser dem Zuckerrohre, man noch andere Pflanzen, Wurzeln und Gewächse findet, woraus sich eine gute Menge Zucker ziehen läßt, und man unlängst in Deutschland mit gutem Erfolge aus den Runkelrüben, wie sonst aus Zuckerrohr, sowohl Zucker, als ein geistiges, dem Rum nicht unähnliches Getränk gewonnen hat: — so fragt die Gesellschaft:

1) Aus welchen Gewächsen, Wurzeln oder Pflanzen, die bereits in unserm Vaterlande gebauet werden, oder die man hieselbst anpflanzen könnte, läßt sich Zucker und ein dergleichen geistiges Getränk mit Vortheil gewinnen?

2) Wie müssen die Pflanzen, Wurzeln und Gewächse in dieser Absicht behandelt werden?

3) Welche liefern den meisten, welche den besten Zucker und Geist?

4) Welcher Boden ist in unserm Vaterlande der geschickteste dazu?

5) Welches ist die beste Weise, aus den hierzu am geschicktesten Pflanzen, Wurzeln oder Gewächsen, den meisten oder besten Zucker, entweder allein, oder mit dem gedachten geistigen Getränke, Syrup u. s. w. mit den geringsten Kosten zu erhalten?

6) In welcher Menge könnte man Zucker, Liqueur und Syrup aus den tauglichsten Pflanzen, Wurzeln oder Gewächsen auf einem Boden von einem gewissen Umfange, den man für den geschicktesten hielte, bekommen?

7) Endlich, wie hoch wären die Kosten anzuschlagen, welche diese Bearbeitung (die Bereitung des Zuckers, des geistigen Getränkes und des Syrups darunter begriffen) erfordern würde?

Alles so viel wie möglich practisch bewiesen, wenigstens durch Proben von den Zuckerarten, Liqueuren, Syrupen u. s. w. bestätiget, und so daß noch andere Beweise beygebracht werden, um die Wahrheit und Möglichkeit dessen, was behauptet wird, darzuthun.

Zu beantworten vor oder mit dem 31sten December 1804.

---

c) Gesellschaft der Künste und Wissenschaften zu Utrecht.

Es werden demjenigen, welcher vor oder mit dem 1. October 1804 an einen der Sekretärs der Gesellschaft, dem Professor der Physik, Rossyn, oder den Med. Dr. van Toulon zu Utrecht, in holländischer, deutscher, englischer, französischer oder lateinischer Sprache die beste Abhandlung über den einen oder den andern Gegenstand der Scheidekunst und ihrer Anwendungen übersendet, eine goldene Denkmünze, oder 20 Dukaten, und der ihr am nächsten kommenden, eine silberne Denkmünze angeboten.

---

d) Gesellschaft der Experimentalphilosophie (Genootschap der Proefondervindelyke Wysbegeerte) zu Rotterdam.

Welches ist die Natur der Materie, die der menschliche Körper im gesunden Zustande durch die Ausdünstung der Haut ausleert?

Welchen Regellosigkeiten ist diese Ausleerung ausgesetzt? und: welche Folgen kann die bloße Störung dieser Ausleerung in dem Körper nach sich ziehen?

Der Preis ist eine goldene Denkmünze.

II. Jubiläum.

Am 14ten Junius 1803 feyerte die Niederländische Gesellschaft der Nationalöconomie zu Haarlem (Nationale Nederlandsche Huishoudelyke Maatschappy, die ehemals den Nahmen: des Oeconomische Tak (Klasse) van de Hollandsche Maatschappy der Wetenschappen führte) ihr 25jähriges Jubiläum. Herr E. M. Engelberts eröffnete die Feyerlichkeit in Gegenwart einer zahlreichen Menge Zuhörer, die sich in der französischen Kirche versammelt hatten, durch eine Rede, worin er von dem Ursprunge, den Schicksalen und den nützlichen Bemühungen dieser Gesellschaft handelte. Von Zeit zu Zeit wurde der Redner durch eine wohlgesetzte Musik unterbrochen. Nach geendigter Rede nahm das Publicum eine große Anzahl, von der Gesellschaft veranlaßter Kunstwerke, Gemälde, Teppiche, irdener Geschirre u. s. w., die hier ausgestellt waren, nicht ohne Beyfall in Augenschein.

III. Academische Rede.

Am 15ten Juny 1803 hielt auf der Universität zu Harderwyck der Professor der botanischen Chemie und

Naturgeschichte, Herr Reinwardt, bey Niederlegung des Rectorats, eine Rede [2]): De Praestantia Chemiae recentioris in naturae et artis phaenomenis explicandis.

IV. Cultur der Chemie.

Haarlem im Sept. 1803. Die Directoren der Teylerschen Stiftung haben, auf den Vorschlag des Dr. van Marum, als Directors des Teylerschen Museums, in der Absicht, die in demselben befindlichen physikalischen und chemikalischen Werkzeuge künftig für diejenigen von unsern Einwohnern gemeinnütziger zu machen, welche wünschen, sich die Naturlehre vortragen zu lassen, den Herrn Adriaan van den Ende, Mitglied der batavischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Haarlem und der zweyten Klasse der gedachten Stiftung, zum Lector der Experimentalphysik ernannt [3]).

2) Reden, die bey dieser Gelegenheit von den Professoren der Batavischen Universitäten gehalten werden, erscheinen nicht im Druck.

Anmerk. des Einf.

3) Herr van den Ende ist vortheilhaft bekannt durch seine, in dem ersten Stücke des zweyten Bandes der Natuurkundige Verhandelingen van de Bataafsche Maatschappy der Wetenschappen to Haarlem, 1803. befindlichen Abhandlung; die betitelt ist: Gedanken über den Donner, als eine nicht blos electrische Erscheinung.

Anm. d. Einf.

Gahn wird allgemein für denjenigen gehalten, der zuerst im Jahr 1774 den Braunstein als Metall darstellte; ihm gebührt also nach Aller Meynung die Ehre der Entdeckung dieses Metalls. Vier Jahre früher aber, 1770, fand schon Winterl in Pesth, daß sich der Braunstein in metallischer Gestalt darstellen lasse. In seinem Werke: Die Kunst, die Blutlauge zu bereiten. Wien, 1790. S. 49. sagt er: „Ich habe den Braunstein in einer „mit Herrn Kaim zu seiner Streitschrift bearbeiteten Ab„handlung: De metallis dubiis. Viennae. Literis „Schulzianis 1770. am ersten als einen metallischen Kö„nig dargestellt."

Rink, Apotheker.

2. Notizen.

1. Verhandlungen die Chemie und ihre Anwendungen betreffend in der Batavischen Republik. [1])

I. Preisaufgaben gelehrter Gesellschaften vom Jahr 1803.

a) Niederländische Gesellschaft der National-Oeconomie (Nationale Nederlandsche Huishoudelike Maatschappy) zu Haarlem.

In der allgemeinen Versammlung, welche die Gesellschaft vom 15. bis 17. Juny hielt, bot sie

1) Demjenigen, welcher aus einem einheimischen, oder doch in der Batavischen Republik fortkommenden, ausländischen Gewächse (wofern es in derselben nicht als gewöhnliches Nahrungsmittel für Menschen gebraucht wird) Stärke bereitet, die eben so gut ist, und nicht mehr kostet, als die man aus Weizen verfertiget, und der davon eine Probe von wenigstens 10 Pfund einliefert, die goldene

1) Durch die gefällige möglichst frühe Mittheilung solcher und ähnlicher Nachrichten würde man mich außerordentlich verbinden. Sollten Personen seyn, die durch ihre Verhältnisse im Stande wären, sie mir von bestimmten Ländern und Gegenden mitzutheilen und sich dazu verbindlich machen wollten, so bin ich sehr gerne geneigt, sie dafür zu honoriren.

Gehl-

und Bompland's) Reise in den Anden, der Zustand unserer Instrumente, der gänzliche Mangel an Verbindung mit Europa und die Furcht, die große Menge von Manuscripten und Zeichnungen, welche wir besitzen, zu verlieren, mich vermogt haben, das Vorhaben, nach den Philippinen zu gehen, aufzugeben. Ich habe es jedoch nur für den Augenblick aufgeschoben, denn ich bin noch sehr geneigt, nach Ostindien zu gehen; jedoch erst will ich die Früchte meiner bisherigen Reise mittheilen. Ich hoffe zu Anfange des nächsten Jahres bey Ihnen zu seyn; ich werde wenigstens zwey bis drey Jahre Zeit haben müssen, um die Beobachtungen, welche wir mitbringen, zu verarbeiten. Nur zwey oder drey Jahre, sage ich; lachen sie nicht über meine Unbeständigkeit, diese maladie centrifuge, deren Mad. *** uns, meinem Bruder und mich beschuldigt. Jeder muß sich in die Lage setzen, in welcher er der Menschheit am meisten nutzen zu können glaubt; ich für mich glaube, meine Bestimmung sey es, am Rande eines Craters umzukommen, oder von den Meereswellen verschlungen zu werden. Dies denke ich jetzt, nach fünfjährigen Beschwerden und Mühseligkeiten; werde ich aber älter werden, und von Neuem die Annehmlichkeiten des Lebens in Europa genießen, so möchte sich vielleicht meine Meynung ändern. „Nemo adeo ferus est, ut non mitescere possit.“

4. Achard's neues Verfahren, um den Rohzucker aus Runkelrüben darzustellen, nebst einigen Bemerkungen über den Zuckergehalt der verschiedenen Abarten derselben und über den Einfluß des Bodens und Düngers darauf [7]).

Die Rüben werden, nachdem sie gut gereinigt und, Falls die Köpfe im Frühjahr ausgewachsen seyn sollten, von diesen befreyt worden, auf einer Maschine, die aus einem Schneide- und Walzenwerk besteht, zerschnitten und zerquetscht. Auf diese Art vorbereitet, werden sie aufs stärkste ausgepreßt und von allem Saft möglichst befreyt. Der erhaltene Saft ist trübe und dunkel gefärbt; er enthält außer dem im wäßrigen Antheil aufgelösten Zucker, auch Eyweißstoff, Extractivstoff und andere, die Gewinnung des Zuckers erschwerende, Bestandtheile. Die Abscheidung dieser, besonders des erstern, welcher der Zuckergewinnung am meisten hinderlich, ist das Wesentliche, worauf es bey dieser Fabrikation ankommt, und diese vorausgeschickt, ist es leicht, in kurzer Zeit guten raffinirbaren Rohzucker zu erhalten.

Zahlreiche Versuche haben Achard überzeugt, daß folgendes Verfahren dazu das beste sey:

Ein Centner Rübensaft wird mit $7\frac{1}{2}$ Loth concentrirter, durch ein Pfund Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem zinnernen oder kupfernen, stark verzinnten Kessel gemischt, gut umgerührt und dann sogleich in große, von Kruckenmasse verfertigte Gefäße gebracht, in welchen die Mischung 12=18=24 Stunden stehen bleibt; 12 Stunden sind zwar hinreichend, doch schaden auch 24 nicht, da die Säure das Verderben des Saftes hindert. Die freye Schwefelsäure kann als solche nicht in dem Safte bleiben,

7) Ausgezogen aus der, B. 1. S. 328. Nr. 52. angezeigten Schrift.

d) Gesellschaft der Experimentalphilosophie (Genootschap der Proefondervindelyke Wysbegeerte) zu Rotterdam.

Welches ist die Natur der Materie, die der menschliche Körper im gesunden Zustande durch die Ausdünstung der Haut ausleert?

Welchen Regellosigkeiten ist diese Ausleerung ausgesetzt? und: welche Folgen kann die bloße Störung dieser Ausleerung in dem Körper nach sich ziehen?

Der Preis ist eine goldene Denkmünze.

II. Jubiläum.

Am 14ten Junius 1803 feyerte die Niederländische Gesellschaft der Nationalöconomie zu Haarlem (Nationale Nederlandsche Huishoudelyke Maatschappy, die ehemals den Nahmen: des Oeconomische Tak (Klasse) van de Hollandsche Maatschappy der Wetenschappen führte) ihr 25jähriges Jubiläum. Herr E. M. Engelberts eröffnete die Feyerlichkeit in Gegenwart einer zahlreichen Menge Zuhörer, die sich in der französischen Kirche versammelt hatten, durch eine Rede, worin er von dem Ursprunge, den Schicksalen und den nützlichen Bemühungen dieser Gesellschaft handelte. Von Zeit zu Zeit wurde der Redner durch eine wohlgesetzte Musik unterbrochen. Nach geendigter Rede nahm das Publicum eine große Anzahl, von der Gesellschaft veranlaßter Kunstwerke, Gemälde, Teppiche, irdener Geschirre u. s. w., die hier ausgestellt waren, nicht ohne Beyfall in Augenschein.

III. Academische Rede.

Am 15ten Jüny 1803 hielt auf der Universität zu Harderwyck der Professor der botanischen Chemie und

4. Achard's neues Verfahren, um den Rohzucker aus Runkelrüben darzustellen, nebst einigen Bemerkungen über den Zuckergehalt der verschiedenen Abarten derselben und über den Einfluß des Bodens und Düngers darauf [7]).

Die Rüben werden, nachdem sie gut gereinigt und, Falls die Köpfe im Frühjahr ausgewachsen seyn sollten, von diesen befreyt worden, auf einer Maschine, die aus einem Schneide- und Walzenwerk besteht, zerschnitten und zerquetscht. Auf diese Art vorbereitet, werden sie aufs stärkste ausgepreßt und von allem Saft möglichst befreyt. Der erhaltene Saft ist trübe und dunkel gefärbt; er enthält außer dem im wäßrigen Antheil aufgelösten Zucker, auch Eyweißstoff, Extractivstoff und andere, die Gewinnung des Zuckers erschwerende, Bestandtheile. Die Abscheidung dieser, besonders des erstern, welcher der Zuckergewinnung am meisten hinderlich, ist das Wesentliche, worauf es bey dieser Fabrikation ankommt, und diese vorausgeschickt, ist es leicht, in kurzer Zeit guten raffinirbaren Rohzucker zu erhalten.

Zahlreiche Versuche haben Achard überzeugt, daß folgendes Verfahren dazu das beste sey:

Ein Centner Rübensaft wird mit $7\frac{1}{2}$ Loth concentrirter, durch ein Pfund Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem zinnernen oder kupfernen, stark verzinnten Kessel gemischt, gut umgerührt und dann sogleich in große, von Kruckenmasse verfertigte Gefäße gebracht, in welchen die Mischung 12=18=24 Stunden stehen bleibt; 12 Stunden sind zwar hinreichend, doch schaden auch 24 nicht, da die Säure das Verderben des Saftes hindert. Die freye Schwefelsäure kann als solche nicht in dem Safte bleiben,

7) Ausgezogen aus der, B. 1. S. 328. Nr. 52. angezeigten Schrift.

sondern muß nach geleisteter Wirkung abgeschieden werden. Dies geschieht am leichtesten und wohlfeilsten durch den Zusatz von doppelt so viel Holzasche als Schwefelsäure. Man schüttet die berechnete Quantität Asche in zinnerne oder verzinnte Kessel, gießt den säuerlichen Saft hinzu, rührt es gut um, und thut nun noch auf jedes Loth verbrauchter Schwefelsäure 1½ Quentchen frisch gebrannten, mit Wasser gelöschten Kalk hinein. Die Schwefelsäure bewirkt die Gerinnung des Eyweißstoffs, die zugesetzte Asche stumpft die Schwefelsäure ab, indem sie, größten Theils aus Kalk bestehend, sich damit zu schwerauflöslichem Gips verbindet; der Kalk wird, nach der in den indischen Rohzuckerfabriken und den Raffinerien bekannten Erfahrung, als die Abscheidung und Krystallisation des Zuckers erleichternd zugesetzt.

Durch die eben beschriebene Behandlung sind die fremdartigen Bestandtheile aus dem Safte zwar geschieden, aber noch damit gemengt. Die Absonderung derselben nennt Herr Achard die Klärung. Der eben gedachte, mit Kalk und Asche behandelte Saft wird dazu in die sogenannten Klärkessel gebracht, die an den Seiten gänzlich eingemauert sind, so daß das Feuer, zu dessen Unterhaltung man sich nach dem Locale jeder beliebigen Feuerung bedienen kann, bloß auf den Boden des Kessels wirkt; das Feuer wird, ohne die Flüssigkeit im Mindesten zu bewegen, so lange unterhalten, bis sie so eben ins Kochen kommen will, dann aber auch sogleich gänzlich gedämpft, damit die Flüssigkeit nicht aufwalle und die Unreinigkeiten, die sich, sobald sie scharf heiß wird, in große schwarze zusammenhängende Flocken aus der übrigen wasserhellen Flüssigkeit zusammen begeben und zum Theil einen festen Schaum auf der Oberfläche bilden, nicht wieder fein zertheilt werden, welches ihre Absonderung sehr erschweren und aufhalten würde. Der sich gebildete zähe, schwarze, zusammenhängende Schaum wird nun mit einer Kelle behutsam abgenommen, und die übrige Flüssigkeit noch heiß durch ein Klärtuch gegossen, mit der Vorsicht, sie nicht viel zu bewegen, damit die auf den Boden abgesetzten Unreinigkeiten nebst der Asche und dem Kalk nicht aufgerührt werden, sondern bis zuletzt bleiben, um nicht die Poren des Klärtuchs zu verstopfen. (Die durch die Klärung ausgesonder-

Herr Achard hat seiner Schrift noch keinen ausführlichen Kosten- und Nutzungs-Anschlag beygefügt, da er ihn auf mit zweckmäßiger Maschinerie und unter erforderlichen Umständen betriebene Arbeiten im Großen zu gründen wünscht, wozu er Königliche Unterstützung erhalten hat. Indessen hat sich nach einem vorläufigen unter commissarischer Aufsicht gemachten Versuch ergeben, daß das Pfund Rohzucker 3 Sgl. 2 ⅔ Pf. zu stehen kommen würde, wovon der Werth der Abgänge bey der Fabrikation noch nicht abgezogen ist: so wie sich aus anderweitigen Untersuchungen ergeben hat, daß, wenn der Centner Rüben zu 5 Gr. 3 Pf. vom Landmann verkauft wird, er von einem Magdb. Morgen mit Runkelrüben bebauten Acker gegen einen mit Weitzen 4 Rthlr. Ueberschuß an Gewinn habe.

Verhältnisse der verschiedenen Abarten der Runkelrüben gegen einander in Hinsicht auf den Gehalt an Zucker: Die mit weißer Rinde und weißem Fleisch sind die zuckerreichsten und haben den reinsten Geschmack; nicht nachzusetzen sind ihnen die spindelförmigen mit rother Rinde und weißem Fleisch, sondern wegen ihres, wie es scheint, größern Ertrages fast noch vorzuziehen; die gelben haben immer einen kratzenden scharfen Beygeschmack, der selbst dem Rohzucker anhängt, so wie sie auch öfter minder zuckerreich ausfallen als die erstern Sorten; die ganz rothen, so wie die dunkelroth gestreiften, sind schon ihrer Farbe wegen nicht zu empfehlen, auch scheinen sie nach den bisherigen Erfahrungen, außer dem ihnen eigenen scharfen Geschmack, selbst bey beträchtlicher Süße mehr Schleimtheile zu enthalten, als die beyden erstern Sorten.

Verhältnisse des Bodens und des Düngers zu dem Ertrag und dem Zuckergehalt der Runkelrüben: Ein guter Weitzenboden, der nicht zu bindend ist und bey eintretender Dürre nicht ganz erhärtet, ist in Hinsicht des Ertrags am ergiebigsten; von vorzüglich reiner Süße gerathen sie in einem gut in Düngung unterhaltenen, etwas tief gelegenen Mittelboden, wiewohl der Ertrag etwas weniger groß ist, als in dem vorigen; auch ein sandiger mit Lehm untermischter gedüngter Boden, der eine feuchte Lage hat, ist zu empfehlen; im leichten schwarzen Torfboden treiben die Rüben, besonders bey angewandter Düngung und guter

Witterung, zwar viele Blätter, so daß die Plantagen erfreulich aussehen, allein die Wurzel bleibt klein und ist auch fast nicht im Mindesten süß; purer Sandboden ist natürlich nicht anzuwenden. Was den Dünger betrifft, so ist aller gleich gut anwendbar, wenn die Rüben nicht unmittelbar darauf gebauet werden, sondern erst die zweyte Frucht sind. Findet aber das Gegentheil Statt, so ist der Rindviehdünger am vorzüglichsten und nach ihm der Pferdedünger; im frischen Schafdünger erhalten die Rüben einen scharfen beißenden Geschmack, und liefern oft bey der Bearbeitung Salpeter Statt Zucker. Vielleicht hat der frische Schafdünger nicht in allen Arten von Boden diese nachtheilige Wirkung auf die Rüben, worüber noch Erfahrungen zu machen sind. Ueber die Kalk- und Aschedüngung hat Herr Achard noch keine Versuche anstellen können, und wünscht die Mittheilung der von Andern darüber gemachten Erfahrungen in Hinsicht des Ertrags und des Zuckergehalts der Rüben.

G.

5. Flußspathäther.

Es wurden 15 Unzen geglüheter und gepülverter Flußspath mit einem Gemisch von 10 Unzen absolutem Alkohol und eben so viel Schwefelsäure von 1,860 in einer, der in meiner Abhandlung über den Salzäther angegebenen, gleichen (gläsernen) Vorrichtung bis zur Trockne destillirt, was die Retorte nicht ganz bis zu Ende aushielt. Während der Destillation entwickelte sich eine große Menge Gas, welches entzündlich war, mit schöner blauer Flamme brannte und einen Geruch hatte, der — dem des Phosphorwasserstoffgas täuschend ähnlich war. Während des Verbrennens entwickelten sich flußspathsaure Dämpfe. Die übergegangene Flüssigkeit wurde bis zur Hälfte rectificirt und das Rectificat in ein Glas zu gleich viel Wasser gegossen. Es erhitzte sich damit nicht merklich, wie das vom Salzäther, wurde auch nicht beträchtlich vermindert,

war also fast lauter Aether. Beyde Flüssigkeiten blieben klar. Da der Aether sehr sauer roch und schmeckte, so wurde eine verdünnte Auflösung von kaustischem Natrum so lange zugesetzt, bis die Säure abgestumpft war. Auch jetzt erwärmte sich das Gemenge nur unbeträchtlich, der Aether aber — gerann zu einer steifen Gallerte, indem sich eine große Menge Kieselerde ausschied. Sonderbar, daß das Wasser die flußspathsaure Kieselerde in dieser Verbindung nicht zerlegte, da es dieselbe sonst so leicht zersetzt. Der ganze Brey wurde nun zur Gewinnung des Aethers nochmahls rectificirt. Der Aether war im Geruch sehr dem Aether durch Schwefelsäure ähnlich, sein specifisches Gewicht betrug 0,720; er brannte mit blauer Flamme und schmeckte, was besonders war — bitter. Die Art der Bitterkeit war der der bittern Mandeln sehr ähnlich, jedoch nicht so stark. Ich werde diesen Versuch mit Abänderungen aus metallnen Gefäßen durch flußspathsaures Gas und künstliche flußspathsaure Salze wiederholen, um zu bestimmen, ob und wieweit in diesem Fall die Schwefelsäure mitwirkend gewesen ist, was ich argwöhnen muß, da der Flußspath wegen seines beträchtlichen specifischen Gewichts nur einen geringen Raum in der Retorte und das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol einen beträchtlichen über ihm einnahm. Vielleicht wird man dadurch, wenn auch nicht das Radical der Flußspathsäure kennen lernen, doch anderweitig interessante Resultate erhalten.

G.

Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie.

Ersten Jahrganges

Zehntes Heft.

Zweyten Bandes viertes Heft.

I. Abhandlungen.

18.

Beyträge zur Chemie der Mineralien.

I.

Chemische Untersuchung des Muriacits.

Vom

Obermedicinalrath Klaproth.

Unter dem Nahmen Muriacit ist seit einigen Jahren eine besondere Art des schwefelsauren Kalks bekannt, die sich von den übrigen Gipsarten zum Theil durch die Würfelgestalt der abgesonderten Stücke, überhaupt aber durch ein größeres eigenthümliches Gewicht auszeichnet.

Es kommt dieses Fossil an mehreren Orten vor, jedoch ausschließlich nur in und neben Lagern von Steinsalz; welches eine gleichzeitige Formation anzeigt.

Zu dem M[illegible]iacit hat übrigens eine fal-
[illegible]gegeben, indem man es

Anfangs als eine Verbindung der Kalkerde mit Salzsäure betrachtete. Daß diesem aber nicht also sey, sondern daß es aus schwefelsaurem Kalk bestehe, welchem nur zufällig, wie es mit dem, in den Oesterreichischen und Salzburgischen Salzbergwerken vorkommenden, gewöhnlich der Fall ist, Steinsalz beygemengt ist, solches habe ich bereits vorläufig dargethan. [1])

Indessen hindert dieses nicht, jenen einmahl angenommenen Nahmen beyzubehalten, und damit diese besondere Art des Gipses zu bezeichnen, welche sich nicht bloß äusserlich, sondern auch chemisch, nähmlich durch eine gänzliche Abwesenheit des Krystallisationswassers, das sonst in den übrigen Gipsarten 20 bis 22 Procent beträgt, unterscheidet.

Von dem in den Salzbergwerken zu Bex im Canton Bern vorkommenden Muriacit hat Herr Haüy unter dem Nahmen Chaux sulfaté anhydre (wasserfreyer schwefelsaurer Kalk) die Beschreibung mitgetheilt. [2]) Herr Vauquelin giebt dessen Bestandtheile im Hundert zu 40 Kalkerde und 60 Schwefelsäure an.

Bey nachstehenden zwey Untersuchungen hat sich ein nahe kommendes Verhältniß der Bestandtheile, unter gänzlicher Abwesenheit eines Wassergehalts, ergeben.

---

1) Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper, 1. Band, S. 307–310.

2) Traité de Mineralogie, Tome IV. Page 348.

I.

Blauer Muriacit von Sulz am Neckar.

Die Farbe dieser schönen Abänderung des Muriacits hält das Mittel zwischen Berliner- und Smalte-Blau.

Einige Stellen im Bruche sind stark glänzend, perlmutterartig, andere wenig glänzend.

Die stark glänzenden Parthien sind strahlig, die andern splittrig.

Die Bruchstücke sind unbestimmt eckig, nicht sonderlich stumpfkantig.

Ist stark durchscheinend; halbhart; und nicht sonderlich schwer; nähmlich = 2,940.

Eine äußere Gestalt ließ sich an dem erhaltenen Stücke nicht beobachten; die Spur eines zweyten Fossils, an einer Seite, verrieth, daß es derb gewesen ist.

Man wendet diesen blauen Muriacit zu künstlichen Verarbeitungen an, wozu er sich wegen seiner angenehmen Lichtblauen Farbe gut eignet.

A.

Ein Stück desselben, 300 Gran schwer, wurde im Platintiegel eine halbe Stunde lang geglühet. Die Gestalt des Stücks hatte keine Veränderung erlitten; die Farbe aber war verschwunden. Es erschien gelblich-weiß, wenig glänzend, versteckt blättrig im Bruche, mit sehr dünnscha-

lich abgesonderten Stücken, ganz wenig an den Kanten durchscheinend, und weich. Ein Gewichtsverlust hatte gar nicht Statt gefunden; denn es wog noch, wie vorher, 300 Gran.

B.

30 Gran des rohen Fossils wurden fein gerieben und im Kolben mit 12 Unzen Wasser gekocht. Das Wasser hatte davon 8 Gran in sich aufgenommen. Von salpetersaurer Silberlösung erlitt es nicht die geringste Trübung zum Beweise der gänzlichen Abwesenheit der Salzsäure.

C.

a) 200 Gran des rohen Fossils wurden fein gerieben, mit 400 Gran kohlensaurem Kali und 8 Unzen Wasser im Kolben eine Viertelstunde lang gekocht. Nach Abscheidung der rückständigen Erde wurde die alkalische Lauge mit Salzsäure neutralisirt, und mit aufgelösteten salzsaurem Baryt versetzt, bis weiter keine Trübung entstand. Der gesammelte, ausgesüßte, und mäßig geglühete schwefelsaure Baryt wog 345 Gran, wodurch 114 Gran concrete Schwefelsäure angezeigt werden.

b) Die rückständige Erde mit verdünnter Salpetersäure übergossen, löste sich unter Aufbrausen bis auf einen halben Gran sandige Kieselerde völlig auf. Mit kaustischem Ammonium übersättigt, entstand nur eine kaum bemerkbare Trübung, ohne daß ein Niederschlag erfolgte. Nachdem die Flüssigkeit durch Salpetersäure wieder neutralisirt worden, wurde sie mit blausaurem Kali versetzt. Es

erhielt davon eine blasse, grünlich-blaue Farbe, und nur erst in der Wärme fand sich ein geringer dunkelblauer Niederschlag an, dessen Menge höchstens nur $\frac{1}{5}$ Gran Eisenoxyd anzeigte.

c) Nach Absonderung desselben wurde die Auflösung durch kohlensaures Kali kochend gefällt. Der in kohlensaurer Kalkerde bestehende Niederschlag wog, ausgesüßt und in gelinder Wärme getrocknet, 153 Gran; welches 84 Gr. reiner Kalkerde gleich ist. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure vollständig neutralisirt, die Mischung eingedickt und ausgeglühet. Die dadurch wieder hergestellte und ausgeglühete schwefelsaure Kalkerde wog, bis auf ein Geringes, 198 Gran.

Hundert Theile dieses blauen Muriacits fanden sich also zerlegt, in:

Kalkerde = = = = =	24,
Schwefelsäure = = = =	57,
Eisenoxyd = = = = =	0,10
Kieselerde (welche wahrscheinlich bloß als zufällig zu betrachten ist) =	0,25
	99,35.

II.

Späthiger Muriacit.

Auch Würfelspath genannt, vom Dürrenberge bey Hallein.

Die Farbe desselben verläuft sich aus dem graulichweißen, durchs perlgrau, ins veilchenblau.

Es findet sich derb; soll aber auch in Würfeln krystallisirt vorkommen.

Inwendig ist es stark glänzend, von Perlmutterglanze.

Hat blättrigen Bruch von deutlich dreyfachem rechtwinkligen Durchgange.

Springt daher in würflige, oder allgemeiner, in rechtwinklig parallelepipedische Bruchstücke.

Kommt sehr großkörnig abgesondert vor.

Geht aus dem durchsichtigen bis ins halbdurchsichtige über.

Ist weich.

Giebt einen weißen Strich.

Ist milde; kalt; leicht zersprengbar; und nicht sonderlich schwer. (= 2,964.)

Wegen des innig beygemengten Steinsalzes verbreitet es einen süßsalzigen Geschmack.

A.

Ein grobwürfliges Bruchstück dieses Muriacits, 180 Gran schwer, wurde im Decktiegel geglühet. Es zersprang unter mäßigem Knistern, in rechtwinklige vierseitige Ta-

feln, welche farbenlos, mit stärkerm Perlmutterglanze, und mit unveränderter Durchscheinbarkeit aus dem Feuer zurück kamen. Ein Gewichtsverlust hatte nicht Statt gefunden.

B.

100 Gran wurden fein gerieben, und im Kolben mit 4 Unzen Wasser gekocht. Das Pulver hatte dadurch $4\frac{1}{2}$ Gran verloren. Das Wasser, mit salpetersaurem Silber versetzt, gab nur einen geringen Niederschlag von $\frac{3}{4}$ Gran salzsauren Silbers, wodurch nur $\frac{1}{10}$ Gran Steinsalz angezeigt wird. Der übrige vom Wasser aufgenommene Antheil gab sich als schwefelsaure Kalkerde zu erkennen.

C.

100 Gran wurden auf gleiche Art, wie bey Untersuchung des vorgedachten Muriacits erwähnt ist, durch Kochen mit kohlensaurem Kali und Wasser zerlegt. Nachdem die Kalkerde durch Schwefelsäure neutralisirt, und der dadurch wieder hergestellte schwefelsaure Kalk ausgeglühet worden, fand sich dessen Gewicht mit dem des angewendeten rohen Fossils übereinstimmend.

Es bestehet demnach auch dieser späthige Muriacit bloß aus schwefelsaurer Kalkerde, mit Ausschluß eines Wassergehalts. Die unbeträchtliche Menge von Steinsalz ist nur als heterogene Beymengung zu betrachten; obgleich solches einen vorzüglichen Antheil an der Bildung des würfligen Gefüges dieses Fossils zu haben scheint.

Den stimmberechtigten Mineralogen bleibt es überlassen, ob sie für dieses Fossil den Nahmen Muriacit ferner beybehalten, oder dagegen lieber mit Herrn B. R. Werner, die Benennung Anhydrit, welche auf den wasserleeren Zustand dieser Gipsart Bezug hat, aufnehmen wollen.

II.

Chemische Zerlegung einiger Gallmeyarten.

Von

James Smithson.

Uebersetzt [2]) vom Dr. Meineke.

Es blieb, ungeachtet der von Bergmann und andern mit den Zinkerzen, welche man Gallmey nennt, angestellten Versuche, doch noch viel Ungewißheit darüber. Ihre Beschaffenheit war bey weitem noch nicht entschieden, auch hatte man sogar noch nicht einmahl bestimmt, ob aller Gallmey wirklich nur eine und dieselbe Art sey, oder ob es mehrere derselben gäbe.

2) Aus: A chemical analysis of some calamines. By James Smithson, Esq. F. R. S. From the philosophical Transactions. London, 1803.

Der wegen seiner krystallographischen und mineralogischen Kenntnisse mit Recht so berühmte Abbé Haüy, hat in seinem neuerlich erschienenen Werke [2]) seine vorher behauptete Meynung [3]) beybehalten, daß nähmlich alle Gallmeyarten nur eine und dieselbe Species, und zwar bloßer Zinkkalk ohne Kohlensäure seyen. Das Aufbrausen, welches einige derselben mit Säuren hervorbrachten, schreibt er einer zufälligen Beymischung von kohlensaurem Kalk zu.

Die folgenden Versuche stellte ich in der Absicht an, mehrere Gewißheit über diese Erze zu erhalten; ihre Resultate werden die Nothwendigkeit einer fernern Untersuchung, und zugleich noch beweisen, wie weit sich die darüber angenommenen Meynungen von der Wahrheit entfernten.

Gallmey von Bleyberg.

a. Die zu dieser Untersuchung gewählte Art sollte, nach der Versicherung eines Deutschen, von dem sie gekauft worden war, aus der Grube von Bleyberg in Kärnthen, seyn.

Sie war in stalactitischen Blättchen auf kleinen Kalkstückchen verbreitet, jedoch nicht im mindesten krystallinisch, sondern hatte das matte erdige Ansehen der Kreide, aber ein feineres Korn und dichtere Textur.

Sie war vollkommen weiß, ganz undurchsichtig, und hing sich an die Zunge an. 68,0 Gran derselben in klei-

---

2) Traité de Mineralogie. Tome IV.

3) Journal des Mines.

nen Stückchen, sogen, in destillirtes Wasser gelegt, 19,8 Gran = 0,29 davon ein.

Sie ließ sich mit dem Nagel schaben, obwohl nicht ganz leicht. Mit dem Messer geschabt, zeigte sich kein Licht.

68,1 Gran derselben trieben, in kleine Stückchen zerbrochen, 19,0 Gran destillirten Wassers aus einem Stöpselglase. Ihre Dichtigkeit war also = 3,584. In einem andern Versuche verdrängten 18,96 Gran bey 65° Fahrenheit 5,27 Gran destillirten Wassers; die Dichtigkeit war also = 3,598. In beyden Fällen hatte das Wasser die Stückchen gänzlich durchdrungen.

b. Auf der Kohle vor dem Löthrohr wurde sie gleich bey der ersten Erhitzung gelb, erhielt aber beym Erkalten ihre vorige weiße Farbe wieder. Diese Eigenschaft der vergänglichen Farbenveränderung in der Hitze haben die meisten, wo nicht alle Metalloxyde mit einander gemein; die weißen werden gelb, die gelben roth, die rothen schwarz.

In der blauen Flamme wurde sie sehr zerreiblich, setzte auf der Kohle gelbe Blumen ab, und verflüchtigte sich, wenn die Einwirkung des Feuers lange fortgesetzt wurde, gänzlich. Wurde die Flamme auf die Blumen gerichtet, die sich auf der Kohle angelegt hatten, so verbreiteten sie ein lebhaftes Licht. Auf einem Glasstückchen verschwand sie beynahe eben so schnell, als auf der Kohle.

In Borax und mikrokosmischem Salze löste sie sich mit schwachem Aufbrausen auf und gab ein klares ungefärbtes Glas; beym Erkalten wurde dies aber, wenn es

übersättiget war, undurchsichtig. Kohlensaures Natron hatte keine Wirkung darauf.

c. 68,0 Gran von diesem Gallmey lösten sich in verdünnter Schwefelsäure mit starkem Aufbrausen auf, wobey 9,2 Gran Kohlensäure entwichen. Die Auflösung war weiß und trübe, und setzte beym Stehen ein weißes Pulver ab, welches auf einem kleinen Filtrum gesammelt, wohl ausgesüßt und getrocknet, nur 0,86 Gran wog.

Vor dem Löthrohr schmolz dieser Niederschlag Anfangs zu einer undurchsichtigen weißen Masse zusammen, und reducirte sich alsdann zum Theil zu Bley. Es war daher wahrscheinlich Bleyvitriol, mit schwefelsaurem Kalk gemischt.

Die filtrirte Auflösung gab, über einer Weingeistlampe gelinde zur Trockne abgedampft, und bis zur gänzlichen Vertreibung des Krystallenwassers und der überflüssigen Schwefelsäure erhitzt 96,7 Gran eines völlig trocknen oder dürren *) weißen Salzes. Diese salinische Masse war, wie sich beym Wiederauflösen in Wasser und Krystallisiren zeigte, bloß Zinkvitriol mit einer unbedeutenden Menge schwefelsauren Kalks in haarförmigen Krystallen, der wahrscheinlich von etwas zufällig beygemischtem Kalk der Stückchen, worauf dieser Gallmey lag, herrührte. Reines blausaures Kali fällete aus dieser Salzauflösung einen weißen Niederschlag.

---

*) Trocken, der Gegensatz von feucht oder naß, welche bloß den Graden nach von einander unterschieden sind, heißt bloß frey vom mechanisch beygemischten Wasser. Dürre (arid) könnte man also den Zustand nennen, wo das chemisch verbundene Wasser abgeschieden worden. Sm.

In einem andern Versuche gaben 20,0 Gran von diesem Gallmey 28,7 Gran dürren Zinkvitriol.

d. 10 Gran von diesem Gallmey wurden in der Wärme in reiner Salzsäure aufgelöst. Beym Erkalten bildeten sich in der Auflösung kleine haarförmige Krystalle von salzsaurem Bley. Die Auflösung wurde durch kohlensaures Natron gefällt, und die filtrirte Auflösung langsam an der Luft verdunstet; es schoß bloß salzsaures Natron an.

e. 10 Gran lösten sich in Essigsäure ohne Rückstand auf. Durch gelindes Abdampfen erhielt ich 20,3 Gran, = 2,03 essigsauren Zink, in gewöhnlichen sechseitigen Tafeln. Diese Krystalle waren luftbeständig, und ich konnte kein fremdes Salz darunter wahrnehmen.

Aufgelöstes schwefelsaures Kali und Schwefelsäure, bewirkten in der Auflösung dieser Krystalle nicht die geringste Trübung, weder augenblicklich, noch nach längerem Stehen; zum Beweise, daß, wenn wirklich Kalk oder Bley in dieser Auflösung befindlich war, es nur äußerst wenig gewesen seyn kann.

f. Ein 20,6 Gran wiegendes Stückchen dieses Galmeyes wurde, in einem bedeckten Tiegelchen ausgeglühet, sehr brüchig, theilte sich bey der leisesten Berührung in Prismen wie Amidon, und verlohr 5,9 Gran von seinem Gewicht, = 0,286. Es löste sich alsdann nur langsam und schwer in Schwefelsäure, ohne Aufbrausen auf.

Dieser Galmey bestehr also, diesen Versuchen zu Folge, aus:

Zinkkalk	=	=	=	0,714
Kohlensäure	=	=	=	0,135
Wasser	=	=	=	0,151
				1,000.

Der kohlensaure Kalk und das kohlensaure Bley sind ihm nur zufällig und in so geringer Menge beygemischt, daß sie keine Erwähnung verdienen.

Galmey aus Sommersetshire.

a. Dieser Galmey war aus Mendip-Hills in Sommersetshire.

Er war zitzenförmig, von dichtem krystallinischen Gefüge, an den Rändern und in kleinen Stücken halbdurchsichtig, und hatte in seinem ganzen Ansehen viel Aehnlichkeit mit dem Calzedon.

Aeußerlich war er braun, inwendig aber grünlich gelb.

Er war ziemlich hart, ließ sich aber doch mit einem Messer zu weissem Pulver schaben.

56,8 Gran desselben verdrängten, bey einer Temperatur von 65° Fahrenheit, 13,1 Gran Wasser. Seine Dichtigkeit war also = 4,336.

b. Vor dem Löthrohr wurde er undurchsichtig, gelber und bröchig; setzte Blumen auf der Kohle ab, verflüchtigte sich also, aber nicht so schnell, als die vorhergehende Art von Bleyberg.

Im Borax und mikrokosmischen Salze löste er sich mit Brausen auf, und gab ungefärbte Gläser. Kohlensaures Natron hatte keine Wirkung darauf.

c. In Schwefelsäure löste er sich mit starkem Brausen auf; aus 67,9 Gran desselben entwichen 24,5 Gran Kohlensäure = 0,360. Diese Auflösung war ungefärbt, und ließ keinen Rückstand. Durchs Abdampfen gab sie bloß Zinkvitriol in reinen wasserhellen Krystallen.

d. 23,0 Gran in kleinen Stückchen verloren, in einem bedeckten Tiegelchen ausgeglühet, 8,1 Gran = 0,352. Er löste sich alsdann langsam und schwer, ohne Entwickelung von Kohlensäure, in Schwefelsäure auf. Durch gelindes Abdampfen der Auflösung und Erhitzen des rückständigen Salzes bis zu gänzlicher Austreibung der überschüssigen Schwefelsäure und des Wassers, erhielt ich 29,8 Gran dürren Zinkvitriol. Dieser löste sich wieder gänzlich im Wasser auf, und die Auflösung des reinen blausauren Natrum bewirkte darin einen weißen Niederschlag.

Dieser Galmey besteht daher aus:

Kohlensäure . . .	0,352
Zinkkalk	0,648
	1,000.

Galmey

Galmey aus Derbyshire.

a. Dieser bestand aus vielen kleinen Krystallen, etwa von der Größe des Tabackssamens, von blaßgelber Farbe; sie schienen Afterkrystalle zu seyn, die dadurch gebildet worden, daß sich die Masse, aus der sie bestehen, auf den Krystallen der kohlensauren Kalkerde, die Rome de L'Isle Fig. 28, Taf. IV. beschrieben, abgesetzt hat.

Die Kleinheit dieser Galmeykrystalle, und die ihnen mangelnde Schärfe, machten die genaue Bestimmung ihrer Gestalt unmöglich; indessen bestanden sie offenbahr aus Rhomboiden, deren Flächen, wo nicht ganz, doch beynahe rechtwinklicht, und deren sechs zwischen liegende Kanten unvollkommen waren, ungefähr der 78. Figur, Tafel IV. des Romé de L'Isle gleich.

22,1 Gran dieser Krystalle verdrängten, bey 57° Fahrenheit 0,1 Gran Wasser, welches ihre Dichtigkeit angiebt = 4,333.

Die Wärme erregte in diesen Krystallen keine Electricität.

b. Vor dem Löthrohre wurden sie gelber und undurchsichtig, und setzten Blumen auf der Kohle ab. Im Borax und mikrokosmischen Salze lösten sie sich gänzlich mit Aufbrausen auf.

c. 22,0 Gran brausten während ihrer Auflösung in Schwefelsäure auf, und verlohren 7,8 Gran Kohlensäure = 0,354. Diese Auflösung war ungefärbt und gab 26,8 Gran dürren Zinkvitriol, der, in Wasser wieder aufgelöst, gänzlich zu klaren ungefärbten Prismen anschoß.

d. 9,2 Gran dieser Krystalle verloren, in einem bedeckten Tiegelchen geglühet, 3,2 Gran, = 0,3478; sie bestehen daher aus:

Kohlensäure . . .	0,348
Zinkkalk	0,652
	1,000.

Electrischer Galmey.

Der Abbé Haüy hält diese Art nur allein wegen ihrer deutlichen Krystalle von den übrigen Galmeyarten verschieden; man hat aber bereits bey dem Galmey aus Derbyshire gesehen, daß nicht alle krystallisirte Galmeyarten durch das Erwärmen elektrisch werden; diesem Zustande allein verdankt also diese Art obige Eigenschaft nicht. Folgende Versuche mit einigen Krystallen des elektrischen Galmeys, aus Regbania in Ungarn, werden es außer allem Zweifel setzen, daß er eine Verbindung des Zinkkalks mit Kieselerde sey; denn die Menge deerselben und die vollkommene Regelmäßigkeit und Durchsichtigkeit dieser Krystalle, lassen unmöglich zu, ihn für eine fremde Beymischung darin zu halten.

a. 23,45 Gran dieser Krystalle aus Regbania verdrängten bey einer Temperatur von 64° Fahrenheit, 6,8 Gran destillirten Wassers aus einem Stöpselglase; ihr specifisches Gewicht ist daher = 3,434.

Die Gestalt dieser Krystalle, ist die hier abgebildete:

ac = 90°. ae = 150°. bc = 115°. cd = 130°.

Mit einer Nadel ließen sie sich nicht ritzen, das Messer ließ aber einen Eindruck zurück.

b. In der Flamme des Löthrohrs verknisterte einer dieser Krystalle, wurde undurchsichtig und gab ein grünes Licht von sich, schien aber gänzlich unschmelzbar zu seyn.

Borax und mikrokosmisches Salz löseten diese Krystalle ohne Aufbrausen auf und bildeten damit ungefärbte Gläser. Kohlensaures Natron hatte wenig, oder gar keine Wirkung darauf.

c. Nach den Versuchen des Herrn Pelletier [5]) mit dem Galmey aus Freyburg im Breisgau, der zuverläßig zu dieser Art gehört, besteht er aus:

Kieselerde = = =	0,50
Zinkkalk = = =	0,38
Wasser, = = =	0,12
	1,00.

5) Journal de Physique, Tome XX. p. 424.

Die Versuche mit den Krystallen aus Regbania gaben andere Resultate; man wird indessen doch hoffentlich bey Wiederhohlung derselben doch finden, daß, ungeachtet sie nur mit weit geringerer Menge angestellt wurden, sie doch nicht weniger mit der Natur übereinstimmend sind.

23,45 Gran verknisterten beym Glühen in einem bedeckten Tiegel etwas, wurden undurchsichtig und verloren 1,05 Gran, zerfielen aber nicht zu Pulver, und wurden auch nicht zerreiblich. Die Masse hatte durch das Glühen nicht das mindeste von ihrer electrischen Eigenschaft eingebüßt; daher hingen die Stücke dieser verknisterten Krystalle, so lange sie noch heiß waren, unter sich und mit dem Tiegel zusammen.

d. 22,2 Gran dieser verknisterten Krystalle = 23,24 der ursprünglichen, wurden im Zustande eines unfühlbaren Pulvers über einer Weingeistlampe mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, ohne Aufbrausen zu zeigen; nach einiger Zeit gerann die Mischung zu einer Gallerte. Zur Trockne verdampft und gelinde durchgeglüht, um die überschüssige Schwefelsäure zu vertreiben, wog die Masse 37,5 Gran.

Nach Ausziehung der Salztheile vermittelst destillirten Wassers, blieb ein feines Pulver zurück, das nach dem Glühen 5,8 Gran wog, und Kieselerde war.

Die Salzauflösung gab durch die Krystallisation bloß Zinkvitriol.

Diese Krystalle bestehen daher aus:

Kieselerde = = =	0,250
Zinkkalk = = =	0,683
Wasser = = =	0,044
	0,977
Verlust = = =	0,023
	1,000.

Das Wasser ist höchst wahrscheinlich kein wesentlicher Bestandtheil dieser Galmeyart, oder befindet sich darin nicht im Zustande des, uneigentlich so genannten Krystallisationswassers, sondern hängt vielmehr in Tropfen zwischen den Plättchen der Krystalle, wie dies oft der Fall bey den Krystallen des Salpeters, Quarzes ꝛc. ist. Die geringe Menge desselben, und daß die Krystalle bey seiner Austreibung nicht in Pulver zerfallen, sondern beynahe gänzlich ihre ursprüngliche Festigkeit und das spathige Ansehn auf dem Bruch behalten; vor allen andern aber, die unverändert beybehaltene electrische Eigenschaft, welches schwerlich nach Verlust eines wahren Bestandtheils der Fall seyn würde, scheinen diese Meynung zu bestättigen.

Ist das Wasser also in diesem Galmey bloß zufällig, so ist er nach obigen Versuchen zusammengesetzt, aus:

Kieselerde = = =	0,261
Zinkkalk = = =	0,739
	1,000.

Ich habe diese Galmeyart unter den Erzeugnissen von Derbyshire, in kleinen braunen Krystallen, mit den vorher-

gehenden kleinen Krystallen des kohlensauren Zinks zusammen, auf krystallisirtem kohlensaurem Kalk gefunden. Ihre Gestalt scheint, so viel ich wegen ihrer Kleinheit und Zusammendrückung urtheilen konnte, beynahe, oder gänzlich denen von Regbania gleich zu seyn; das geringste Stäubchen derselben verräth sogleich nach dem Erhitzen, durch die starke Electricität, seine Natur. Bey ihrer Auflösung in Säuren lassen sie Kieselerde zurück.

Bemerkungen.

Die Chemie ist noch eine so neue Wissenschaft; was wir darin wissen, ist gegen das, was wir nicht wissen, so gering, unsere Kenntniß in jedem Gebiete derselben noch so unvollständig, so abgerissen, und besteht, gleich hellen Flekken auf einem weiten finstern Felde, durchgängig nur aus einzelnen, so dünn gesäeten Punkten, daß keine Untersuchung angestellt werden kann, ohne zugleich einige Thatsachen ans Licht zu ziehen, die auf Folgerungen leiten, welche sich über die Gränzen des unmittelbaren Gegenstandes hinaus erstrecken.

1. Die vorhergehenden Versuche werfen Licht auf die Verhältnisse der Bestandtheile des Zinkvitriols. 23,0 Gran des Galmeyes von Mendip Hill, gaben 29,8 Gran dürren Zinkvitriol. Diese 23,0 Gran Galmey enthielten 14,9 Gran Zinkkalk; dies Metallsalz besteht daher genau aus gleichen Theilen Zinkkalk und Schwefelsäure.

Die Resultate der übrigen Versuche bestätigen diese Folgerung: 68,0 Gran des Bleybergschen Galmeyes, ent-

hielten 48,6 Gran Zinkkalk, und gaben 96,7 Gran dürren Zinkvitriol; in einem andern Versuche enthielten 20,0 Gran dieses Erzes 14,2 Gran Zinkkalk, und gaben 28,7 Gran dürren Zinkvitriol. Die Mittelzahl dieser beyden Fälle ist, 62,7 Gran dürren Zinkvitriols, aus 31,4 Gran Zinkkalk.

In dem Versuche mit den Krystallen des kohlensauren Zinks aus Derbyshire, gaben freylich 14,35 Gran Zinkkalk nur 26,8 Gran dürren Zinkvitriol; es fehlten also etwa $\frac{6}{100}$, welches wahrscheinlich von einer kleinen Nachläßigkeit in der Behandlung herrührte.

2. Bedenkt man, wie einfach die Natur überall ist, wo wir sie hinlänglich verstehen, so scheint es unwahrscheinlich, daß die nächsten Bestandtheile der Körper, in so entfernten Verhältnissen darin verbunden seyn sollten, als die Zergliederungen sie gewöhnlich anzeigen; eine besondere Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand, hat mich auf die Meynung gebracht, daß dies wirklich nicht der Fall sey, sondern daß sie im Gegentheil überhaupt, wie hier beym dürren Zinkvitriol, Brüche einer Mischung mit sehr kleinem Nenner sind. Sehr wahrscheinlich ist er nur in sehr wenig Fällen größer, als 5.

Der Erfolg einiger zu Anwendung dieser Theorie, und unter andern, auf die Zusammensetzung einiger der oben zerlegten Substanzen, vorzüglich des Bleybergschen Galmeyes unternommenen Versuche, veranlaßt mich, bey diesem Gegenstande etwas zu verweilen, und die Zusammensetzung dieser Galmeyart nach dem System anzugeben, indem dies, außer dem Licht, was es vielleicht mit auf die

wahre Beschaffenheit dieses Erzes wirft, zugleich das Mittel ist, die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung zu zeigen, und sie, da dies wirklich in einem so hohen Grade zutrifft, und der Fall so sehr verwickelt ist, einiger Aufmerksamkeit werth zu machen.

Der Galmey scheint daher, da er zu Folge der Resultate, welche die Versuche mit der Art von Mendip Hill gaben, zu wenig Kohlensäure enthält, um den Zinkkalk desselben gänzlich zu sättigen, und zu viel Wasser, als daß es darin im Zustande der Feuchtigkeit befindlich seyn könnte, aus zwey Substanzen zu bestehen: aus kohlensaurem Zink, und einer besondern Mischung des Zinks mit Wasser, die man Zinkhydrat nennen kann.

Nach den bey der Zergliederung des Galmeyes von Mendip Hill gefundenen, und durch die Theorie berichtigten Resultaten, scheint der kohlensaure Zink zu bestehen aus:

Kohlensäure = = =	$\frac{3}{8}$
Zinkkalk = = = =	$\frac{5}{8}$

Zieht man von dem Zinkkalke des Bleybergschen Galmeyes diejenige Portion ab, welche nach diesen Grundsätzen mit seiner gelieferten Kohlensäure übereinstimmt, so steht die übrige Menge des Zinkkalks und Wassers in einem solchen Verhältniß zu einander, daß man daraus der Theorie nach, das Zinkhydrate als zusammengesetzt ansehen kann, aus:

Zinkkalk = = = =	$\frac{3}{4}$
Wasser, oder vielmehr Eis =	$\frac{1}{4}$

Nach diesen, durch die Theorie berichtigten Resultaten, halte ich den Bleybergschen Galmey für zusammengesetzt aus:

Kohlensauren Zink = = $\frac{2}{3}$
Zinkhydrate = = = $\frac{1}{3}$

Die Menge der entfernten Bestandtheile, welche die Analyse aus einer auf diese Art zusammengesetzten Galmeyart darstellen würde, gäbe den Beweis für diese Hypothese.

Folgende Tabelle zeigt, wie unbedeutend ein nach der Theorie zusammengesetzter Galmey, sich in dieser Rücksicht von dem natürlichen unterscheiden würde.

1000 Theile des aus kohlensaurem Zink und Hydrat zusammengesetzten Salzes bestehen aus:

kohlensaurem Zink 400 =	Kohlensäure	$= \frac{400}{3} =$	$133\frac{1}{3}$
	Zinkkalk	$= \frac{400 \times 2}{3} = 266\frac{2}{3}$	$= 716\frac{2}{3}$
Zinkhydrat = 600	Zinkkalk	$= \frac{600 \times 3}{4} = 450$	
	Eis	$= \frac{600}{4} =$	150
			1000.

So genau auch die Menge der letzten Columne mit der durch die Analyse des Bleybergschen Galmeyes (Seite 363.) erhaltenen übereinstimmt, so würde diese Uebereinstimmung doch sehr wahrscheinlich noch weit vollkommner seyn, wenn in diesem Falle keine andern Quellen des Irrthums, als die mit chemischen Operationen verbundenen, z. B. Fehler im Abwägen, im Verlust ꝛc. Statt gefunden

hätten; allein die obwaltenden Unterschiede rühren, zum Theil wenigstens, von der Beymischung des kohlensauren Kalks und Bleyes im zergliederten Galmey, wie auch von etwas Wasser her, welches zuverläßig als Feuchtigkeit in einem so lockern und schwammigen Körper enthalten ist.

Auch haben die Versuche mit dem Galmey von Mendip-Hill gezeigt, daß die Säuren mehr Kohlensäure angeben, als das Feuer, nähmlich $\frac{32}{1000}$. Ziehen wir diese für das aufgelöste Wasser ab, so wird dadurch die Menge der im Bleybergschen Galmey enthaltenen Kohlensäure, auf 0,1321 reducirt.

Nehmen wir nun diese Menge von Kohlensäure, bey diesem System für die Zusammensetzung des Bleybergschen Galmeyes zum Maßstabe an, so erhalten wir folgende Resultate:

Aus kohlensaurem Zink und Zinkhydrat zusammengesetztes Salz = = =	990,3
Wasser im Zustande der Feuchtigkeit	2,5
Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Bley	7,2
	1000,0.

Als Bestätigung des hier aufgestellten Systems kann noch gelten, daß, nimmt man die darin angezeigten Verhältnisse an, die entfernten Bestandtheile des Erzes, indem sie regelmäßige Theile ihrer unmittelbaren Producte sind, durch deren nachfolgende Verbindung dieses Erz erzeuget wird, regelmäßige Brüche des Erzes selbst sind: also

die Kohlensäure . = = = $= \frac{1}{8}$

das Wasser = = = = = $\frac{3}{8}$
der Zinkkalk = = = = = $\frac{43}{88}$.

Hier zeigt sich überall die bewundernswürdige Regelmäßigkeit, welche die Werke der Natur, im wahren Lichte betrachtet, characterisiren.

Besteht dieser Galmey wirklich aus kohlensaurem Zink und Hydrat, in den regelmäßigen oben angenommenen Verhältnissen, so kann man nicht daran zweifeln, daß er eine wahre chemische Verbindung dieser beyden Substanzen, und nicht bloß ein mechanisches Gemenge derselben in Pulvergestalt sey; ist dies, so darf man hoffen, einst dies Erz krystallisirt zu finden.

Ist die hier vorgetragene Theorie richtig, so wird die Entdeckung strenge Genauigkeit und Bestimmtheit in die Chemie bringen, deren man diese Wissenschaft für immer unfähig hielt, indem sie den Chemiker in Stand setzt, wie der Meßkünstler, durch Rechnung die unvermeidlichen Fehler seiner abwechselnden Operationen zu berichtigen, und ihn berechtigt von den wesentlichen Bestandtheilen einer Mischung jene Producte seiner Analyse auszuschließen, deren Menge auf kein schickliches Verhältniß gebracht werden kann.

Eine sichere Kenntniß von den genauen Verhältnissen der Bestandtheile der Körper, wird ebenfalls unsern Blicken übereinstimmende Analogien über die Beschaffenheit verwandter Gegenstände, allgemeine Gesetze ꝛc. eröffnen; wenn sie wirklich gegründet ist, so kann sie dadurch, daß sie die

Anwendung der Mathematik auf die Chemie begünstigt, die wichtigsten Vortheile gewähren [6]).

3. Wendet man die vorhergehende Theorie auf die Versuche mit dem electrischen Galmey an, so sind seine Bestandtheile:

Kieselerde = = = =	$\frac{1}{4}$
Zinkkalk = = = =	$\frac{3}{4}$

Der kleine Ueberschuß im Gewicht der Kieselerde rührt daher, weil etwas Galmey der Wirkung der Schwefelsäure entging, und unzersetzt blieb.

4. Das Verdampfen dieser Galmeyarten vor dem Löthrohr, und die Blumen, welche sie um sich her auf der Kohle verbreiten, kann man mit Wahrscheinlichkeit keiner unmittelbaren Verflüchtigung derselben zuschreiben. Wahrscheinlicher ist sie die Folge einer Desoxydation des Zinkkalks durch die Kohle und den Brennstoff der Flamme, eine Sublimation im metallischen Zustande und augenblickliche Wiederverkalkung. Diese abwechselnde Reduction und Verbrennung können den besondern phosphorischen Schein erklären, den die Zinkkalke vor dem Löthrohr von sich geben.

Die augenscheinliche Sublimation der gewöhnlichen Zinkblumen im Augenblick ihres Entstehens, und ihre nachherige Feuerbeständigkeit, sind zuverlässig auch bloß Täu-

6) Ich halte für nöthig zu bemerken, daß ich die Versuche genau so angegeben habe, wie sie ausfielen, und daß sie nicht im mindesten dem System zu Gefallen, gemodelt sind. Sm.

Der Verfasser kennt wahrscheinlich nicht Richters Bemühungen und Verdienste in dieser Hinsicht. S.

Der wegen seiner krystallographischen und mineralogischen Kenntnisse mit Recht so berühmte Abbé Haüy, hat in seinem neuerlich erschienenen Werke [2]) seine vorher behauptete Meynung [3]) beybehalten, daß nähmlich alle Gallmeyarten nur eine und dieselbe Species, und zwar bloßer Zinkkalk ohne Kohlensäure seyen. Das Aufbrausen, welches einige derselben mit Säuren hervorbrachten, schreibt er einer zufälligen Beymischung von kohlensaurem Kalk zu.

Die folgenden Versuche stellte ich in der Absicht an, mehrere Gewißheit über diese Erze zu erhalten; ihre Resultate werden die Nothwendigkeit einer fernern Untersuchung, und zugleich noch beweisen, wie weit sich die darüber angenommenen Meynungen von der Wahrheit entfernten.

Gallmey von Bleyberg.

a. Die zu dieser Untersuchung gewählte Art sollte, nach der Versicherung eines Deutschen, von dem sie gekauft worden war, aus der Grube von Bleyberg in Kärnthen, seyn.

Sie war in stalactitischen Blättchen auf kleinen Kalkstückchen verbreitet, jedoch nicht im mindesten krystallinisch, sondern hatte das matte erdige Ansehen der Kreide, aber ein feineres Korn und dichtere Textur.

Sie war vollkommen weiß, ganz undurchsichtig, und hing sich an die Zunge an. 68,0 Gran derselben in klei-

---

2) Traité de Mineralogie. Tome IV.

3) Journal des Mines.

in gesättigten Auflösungen die verdunstet, oder was von gleicher Wirkung ist, die abgekühlt werden, wenn keine störende Bewegung eintritt, gewöhnlich Krystallisation statt.

Wer indessen mit chemischen Operationen vertraut ist, kennt die Art des Zusammenhangs, welche zwischen den Theilchen eines einmahl niedergesunkenen sehr feinen Niederschlags statt findet: welcher bey einer zweyten Vertheilung in der Flüssigkeit macht, daß sie nun weit schneller zu Boden fallen, als vorher. Dies ist zuverlässig eine Art der Krystallisation, aber unter Umständen, die ihre vollkommene Entstehung verhindern.

5. Mir ist bis jetzt noch kein Galmey vorgekommen, der ein wahrer, reiner Zinkkalk gewesen wäre. Sollte dieser je als natürliches Product in einem noch undurchsuchten Winkel der Erde, oder unter den noch nicht erforschten Besitzungen eines Kabinets sich finden, so wird man ihn sehr leicht daran erkennen, daß er genau sein doppeltes Gewicht an dürrem Zinkvitriol giebt: dahingegen das Zinkhydrat, wenn man es ja allein, oder ohne kohlensauren Zink fände, offenbar nur 1,5 seines Gewichts dürres Salz geben würde.

III.

Einfaches Verfahren,

das Daseyn des Laugensalzes in den Fossilien zu entdecken, nebst einigen Bemerkungen in Hinsicht auf die zur Untersuchung angewandten Fossilien.

Vom

Bergrath Selb in Wolfach.

Da die Kalkerde sich durch Schmelzen mit den meisten, aus mehreren einfachen Erden zusammengesetzten Fossilien gerne verbindet, so glaubte ich in dem entwässerten Gips ein Mittel finden zu können, wodurch man das in den Fossilien so lange verkaumte, und immer noch schwer darzustellende Alkali leicht enthüllen könnte, indem sich, während die Kalkerde des Gipses sich mit den Erden verbände, die Schwefelsäure mit dem Alkali zu einem schwefelsauren Salze zusammen träte, welches sich nachher durch Auslaugen ꝛc. darstellen ließe.

Zu dem Ende schaffte ich eine Quantität schneeweißen, faserigen, gröblich zerstoßenen Gipses mit einem Gewichtsverlust von 26 Procent Wasser zu gebranntem, oder entwässertem Gips und nahm hiervon, wie von allen folgenden zur Untersuchung gebrauchten Fossilien alles aufs

feinste zerrieben und wohl unter einander vermengt — gleiche Theile, und setzte das Gemenge sodann in einer wohl verlutirten Schmelztutte einem zweystündigen starken Feuer aus.

Die auf erwähnte Art behandelten Fossilien gaben mir folgende Resultate.

1. Natrolith von Hohentwiel.

Ein Mahl zu einer gröblich weißen, harten, wenig und klein porösen Schlacke geflossen, das andere Mahl auf einer Stelle, wo das Feuer weniger wirkte, etwas fest zusammen gebacken, hier und da mit einem leichten glasigen Ueberzug bedeckt, verrieth in jedem Fall vor und nach dem Auslaugen einen ganz unverkennbaren Geschmack von reichlich producirtem schwefelsauren Natrum.

2. Natrolith mit der Abänderung, daß Statt des entwässerten Gipses der rohe Gips in gleichem Verhältniß angewandt worden.

Gleiches Verhalten in Ansehung der Schmelzbarkeit, und des erhaltenen Products. Der Geschmack aber weniger deutlich neutral salzig, als bey obigem Versuch.

3. Grüner Feldspath aus Sibirien.

Theils dichte, Theils klein poröse, durchaus gelblich weiß gefärbte, etwas fettartig schimmernde Schlacke. Geschmack kaum merklich salzig, nach dem Auslaugen aber deutlicher auf schwefelsaures Kali hinweisend.

4. Feld-

4. Graulich weißer Feldspath aus hiesigen Graniten.

Nach unten zu wohl geflossene, graulich weiße, mit häufigen und zum Theil großen Blasenräumen versehene Schlacke; auf der Oberfläche grauppig, von fest zusammenhängenden Körnern und von einer ins Röthliche sich verlaufenden Farbe. Geschmack etwas deutlicher neutralsalzig, als beym Sibirischen Feldspath.

5. Dichter blauer Feldspath von Krieglach.

Locker zusammengebackene Masse von graulich- und gelblich-weiß unter einander vermengten Körnern. Geschmack mehr thonartig als neutralsalzig, das Product leicht an der Zunge hängend.

Ist wohl diesem Fossil der gehörige Platz in dem Mineralsystem angewiesen? Ich glaube, Nein: denn ich sehe weder eine genaue oryctognostische, noch geognostische Verwandtschaft zwischen diesem und dem gemeinen Feldspath, und vermuthe nach dem obigen, und seinem Verhalten vor dem Löthrohre, daß sein Mischungsverhältniß eben so wenig mit jenem des Feldspaths übereinkommen werde.

6. Adularia vom St. Gotthard.

Theils milchweiße körnige und blättrige, Theils spargelgrüne compacte glasige glänzende Masse mit wenigen länglichen Blasenräumen; vor und nach dem Auslaugen dem Geschmacke nach auf schwefelsaures Kali hinweisend.

Anmerkung. Man muß sich verwundern, warum man der Analyse der Feldspathe bis jetzt noch nicht mehr Aufmerksamkeit gewidmet, und sich vornähmlich von der Allgemeinheit des Daseyns des Kali in denselben, wovon sich in einigen Arten nach Rose und Vauquelin ein so bedeutender Gehalt zugleich mit der weit vorwaltenden Kieselerde vereinbart findet, nicht vollständige Ueberzeugung zu verschaffen gesucht hat, da diese Ausdehnung einer an sich so interessanten Wahrnehmung, wie zu vermuthen, auch einen wesentlichen Einfluß auf solche Fabriken haben dürfte, bey welchen das Kali und die Kieselerde des Hauptingrediens ihrer Fabricate ausmacht. Wer weiß, ob nicht mancher Glasfabrike eben dadurch, daß sie den Sand, wie ihn die Geschiebe insonderheit in granitigen Gebirgsgegenden liefern, zu ihrer Fritte gebraucht, in technischer und ökonomischer Hinsicht aufgeholfen wird? Und sollte nicht in solchen Gegenden bey ähnlichen, vornähmlich Smalte-Fabriken ein größten Theils aus Quarz und Feldspath gemengter Granit mit mehr Vortheil, als der oft mit bedeutenden Kosten herbey zu schaffende Gebirgsquarz gebraucht werden können? Dann wird man zugleich einsehen, warum der Feldspath bis jetzt als ein beynahe unumgänglich nöthiges Requisit zur Porcellainfritte gedient hat. Zu welcher Varietät des Feldspaths gehört wohl die Petunze, die Vauquelin untersucht hat; und in welcher derselbe bey einem Gewichtsverlust von sechs Procent, keinen Kaligehalt gefunden haben will?

Die Gestalt dieser Krystalle, ist die hier abgebildete:

ac = 90°. ae = 150°. bc = 115°. cd = 130°.

Mit einer Nadel ließen sie sich nicht ritzen, das Messer ließ aber einen Eindruck zurück.

b. In der Flamme des Löthrohrs verknisterte einer dieser Krystalle, wurde undurchsichtig und gab ein grünes Licht von sich, schien aber gänzlich unschmelzbar zu seyn.

Borax und mikrokosmisches Salz löseten diese Krystalle ohne Aufbrausen auf und bildeten damit ungefärbte Gläser. Kohlensaures Natron hatte wenig, oder gar keine Wirkung darauf.

c. Nach den Versuchen des Herrn Pelletier [5]) mit dem Galmey aus Freyburg im Breisgau, der zuverläßig zu dieser Art gehört, besteht er aus:

Kieselerde = = =	0,50
Zinkkalk = = =	0,38
Wasser, = = =	0,12
	1,00.

5) Journal de Physique, Tome XX. p. 424.

11. Pechstein, olivengrüner, von Meißen.

Theils geflossene glasige, theils fest zusammengebackene körnige Masse, von gelblichweißer Farbe, die bey dem Glasigen ins Spargelgrüne übergeht; vor und nach dem Auslaugen deutlich neutralsalzig, jedoch unbestimmbar, ob der Geschmack von schwefelsaurem Natrum, oder Kali herrühre.

12. Porzellanjaspis, lavendelblauer, von Abderoda in Hessen.

Dichte, zum theil klein poröse Schlacke, oberflächlich etwas glänzend, und gelbbraun gefärbt, inwendig matt, und grau von Farbe; verrieth keine Spur von Salzgeschmack.

13. Zeolith, rother, blättriger, Hauy's Stilbite (Fassaït), von Fassa in Tyrol.

Gelblichgrüne, dichte, wenig poröse, glänzende, und glasige Masse, vor und nach dem Auslaugen keinen Salzgeschmack verrathend.

Mir sind von diesem Fossil kürzlich einige interessante Stücke, welche dasselbe krystallisirt enthalten, zugekommen. Die Krystalle bestehen aus dreyseitigen Tafeln mit zugeschärften Ecken, die Zuschärfungsflächen auf die Seitenflächen der Tafeln aufgesetzt. Sie nähern sich einem regulären gleichseitigen Dreyecke ungemein, und scheinen aus übereinander gelegten dünnen Blättern von der nähmlichen regulären Gestalt des Krystalls zu bestehen, die sich, besonders an etwas verwitterten Stellen, leicht von einander absondern lassen. Selbst das ungestaltete Fossil läßt sich manchmahl durch mechanische Zertheilung in ähnliche regu-

lare Blätter darlegen. Dieser anscheinenden Verschiedenheit, in Ansehung der Grundgestalt dieses Fossils von jener des Zeoliths, ungeachtet, glaube ich doch, daß es eine bloße Varietät desselben ausmache, in so fern sein gleichartiges Verhalten vor dem Löthrohre, und die daher muthmaßliche Identität des Mischungsverhältnisses beyder Fossilien, nicht gestattet, sie als wesentlich verschieden von einander anzusehen [1]).

14. Milchopal, von Czerwenitza in Ungarn.

Leicht zusammengebacken, unten in der Schmelztutte noch pulverartig, ohne Zusammenhang, von isabellgelber, etwas ins Röthliche sich ziehender Farbe. Man ist zweifelhaft, ob man dem Geschmacke trauen, und in der concentrirten Lauge eine Spur von Salz annehmen darf.

15. Gemeinen Olivin, in zusammen verbundenen Körnern aus Steyermark.

Die Olivinkörner von dem anhängenden Bindungsmittel, das nur schwer zu erkennen ist, und das ich mir daher nicht zu bestimmen getraue, so gut, wie möglich, abgesondert, gaben in der gewöhnlichen Vermengung eine mäßig, fast leicht zusammengebackene, umbrafarbige Masse, die auf etwas weniges Neutralsalz, dessen Basis aber wegen des starken Eisengehalts, (denn das zerriebene Product, mit Fettigkeiten verröstet, wurde größtentheils vom Magnet angezogen,) nicht wohl zu unterscheiden ist, hinwies.

1) S. hierüber Haüy: Traite de Mineralogie, Tome III. Page 161-162, et Tome IV. Page 414.

16. Basaltische Hornblende, aus Mandelstein im Fuldaischen.

Hart zusammengebackene, an den Wänden der Schmelztutte zum Theil geflossene, lichte, grünlichbraune, inwendig mehr graue Masse, die, ausgelaugt, deutlich auf neutralisirtes Natrum hinzuweisen schien. Mit Fettigkeiten verrbstet wird das Product nur wenig vom Magnet gezogen.

Es ist auffallend, daß drey von einander wesentlich verschiedene Fossilien, zum Theil häufig in einer Natrum haltenen Gebirgsmasse, dem Basalt, eingemengt vorkommen, wovon das eine, der Leucit, eine bedeutende Menge Kali; das andere, die basaltische Hornblende, etwas Natrum; das dritte endlich, der Olivin, keine Spur, weder von dem einen, noch dem andern Laugensalze enthält [2]). Die Natur bezeichnet übrigens durch das geognostische Vorkommen dieser Fossilien die Wege ziemlich genau, die sie dabey eingeschlagen, und auf welchen sie diese zum Theil heterogene Substanzen dahin gebracht hat; denn betrachtet man die Localität dieser drey Gemengtheile genau, so wird man finden, daß Leucit und Olivin, als fremdartige, präexistirende Körper, gleichsam wie in einer Teigmasse eingewickelt in dem Basalt vorkommen, und häufig die leeren Räume zurücklassen, die ihnen ehemahls zum

2) Ich lege hier, abgesehen vom obigen, ohnehin etwas zweydeutigen chemischen Verhalten des Olivins, das zur Bestätigung noch mehrere und genauere Versuche erfordert, die Klaprothsche Analyse des Olivins aus den Unckeler Basalten zum Grunde.

Aufenthalt gedient haben; wo hingegen die basaltische Hornblende mehrentheils mit der Masse des Basalts verwachsen erscheint, und dadurch ihre Abkunft durch Ausscheidung aus der Basaltmasse selbst, und ihr höchst wahrscheinlich gleichartiges Mischungsverhältniß mit derselben hinlänglich darthut.

17. Gemeine Hornblende, dunkel olivengrüne, von grob- und langkörnig abgesonderten Stücken, von Ehrenfriedrichsdorf.

Inwendig schwärzlichgrüne, zum Theil metallischglänzende, stark porose, harte Schlacke, mit einem liniendicken matten Ueberzug von leberbrauner Farbe. Keinen Salzgeschmack verrathend, dem Magnet eben so wenig folgsam.

Sollte sich obiges chemische Verhalten der basaltischen Hornblende bestätigen, und ausschließlich darin Natrum aufgefunden werden; so dürfte wohl in der Folge die gemeine Hornblende davon getrennt, und beyde Fossilien als eigene, von einander wesentlich verschiedene Fossiliengattungen aufgeführt werden müssen. Das gleichartige Verhalten dieser beyden Fossilien vor dem Löthrohre, das mehrentheils von einem gleichartigen chemischen Mischungsverhältniß zeugt, spricht indessen nicht für diese Vermuthung.

18. Corund, von Permetti.

Kaum etwas zusammengebackenes, unten in der Schmelztutte noch ganz mehlichtes Gemenge, von isabellgelber Farbe, das nach dem Auslaugen einen schwach alaunartigen Geschmack verrieth. Es ist hierbey bemerkenswerth, daß das

zum Auslaugen in ein Scheidkölbchen gegebene, durch einige Minuten siedend erhaltene Product sich so fest an das Glas anlegte, daß es auf keinerley Art, selbst nicht durch Scheuern mit gröblich zerstoßenen Bergkrystall, weder ganz, noch theilweise, losgemacht werden konnte. Was ist wohl die Ursache dieses Phänomens?

19. Porcellainerde, schneeweiße, von Aue.

Sehr leicht zusammengebacken, zum Theil noch pulverartig, und von schneeweißer Farbe; keine Spur von neutralsalzigem Geschmack verrathend. Auch dies Gemeng backte in dem zum Auslaugen gebrauchten Scheidkölbchen etwas an, konnte aber leicht losgemacht werden.

Kann man die Porcellainerde wohl noch als einen bloßen Abkömmling eines andern Fossils, und ihr geognostisches Vorkommen als abhängig von jenem des Feldspaths und seiner Zersetzungsperiode ansehen? Wo sollte die ungeheure Menge Kali in dem Feldspath, — im angenommenen, übrigens höchst wahrscheinlichen Falle, daß es sich in allen Varietäten desselben, als wesentlich integrirender Bestandtheil, durchgängig verbreitet finde, — hingekommen seyn, da dessen vermeintliche Descendenz, die Porcellainerde, nicht eine Spur davon aufweiset? Geschah, und geschieht die Zersetzung vollständig, — wie wir denn noch zuweilen, nur nicht so häufig, als man gewöhnlich glaubt, Feldspathe verwittern sehen, — so würden sich alle unsere Gewässer voll Kaligehalt finden; es würden sich Kali- wie Natrum-Seen gebildet haben, und alle Niederungen häufig damit bedeckt seyn: erfolgt sie aber unvollständig,

so müßte sich nothwendiger Weise wenigstens noch ein kleiner Theil von Kali in der Porellain- und andern ihr verwandten Thonerden auffinden lassen!! Es giebt hier keinen andern Ausweg, als das Kali selbst, auf eine freylich etwas gezwungene Erklärungsart, in seine Urstoffe, die wir bis jetzt kaum noch vermuthungsweise kennen, aufgelöset anzunehmen.

20. Lepidolith, von Rozera in Mähren.

Wohlgeflossene, weiße, auf der Oberfläche etwas grünlich gefärbte, mit wenigen Blasenräumen versehene matte Schlacke, die nach unten, gegen die Spur der Schmelztutte zu, eine spathartige, dünnschaalige, graulichweiße Masse von starkem Glasglanz, der schon etwas in Perlmutterglanz überging, bildete. Eine Erscheinung, die mir unter ähnlichen Verhältnissen bey keinem andern Fossil von der Auszeichnung vorgekommen ist. Uebrigens gab das Product, das schon für sich einen deutlichen Geschmack von neutralisirtem Laugensalz verräth, nach dem Auslaugen einen reichlichen Gehalt von schwefelsaurem Kali, reichlicher, als das Product vom Feldspath, jedoch minder, als jenes vom Leucit, zu erkennen [3]).

21. Basalt von Hohenstauffen, im Hdgau, mit sparsam eingemengtem blättrigen Olivin.

Hart zusammengebackene, nach unten zu einen Anfang von Verglasung zeigende, dunkel graulichschwarze Masse, welche vor dem Auslaugen kaum eine Spur von Salz,

3) Man sehe auch Trommsdorff's Analyse des weißen Lepidoliths in diesem Journal B. 1. S. 383 u. f. G.

nach solchem aber einen deutlichen Geschmack von schwefelsaurem Natrum bewies. Vom Magnet wurde das Product, mit Fettigkeiten verröstet, stark angezogen.

22. Klingsteinporphyr, bräunlichgrauer, hart zersprengbarer, mit häufig eingemengtem glasigen Feldspath, von Hohentwiel.

Dichte, wohlgeflossene, pistaciengrüne, oberflächlich etwas weißlich gefleckte Schlacke, von unverkennbarem, jedoch nicht ganz reinem schwefelsauren Natrumgeschmack. Höchst wahrscheinlich enthält der glasige Feldspath ebenfalls Kali, wovon vielleicht ein Theil zugleich mit dem Natrum neutralisirt wurde.

23. Klingsteinporphyr, zum Theil zersetzter, gelblichgrauer, von Hohentwiel.

Compacte, starkglänzende, grünlichschwarze, in dünnen Splittern pistaciengrüne, durchscheinende, glasige Masse, von vollkommen groß- und flachmuschligem Bruche. Die Masse verräth keinen Salzgeschmack, nach dem Auslaugen aber wird er kenntlich, schwefelsaures Natrum, jedoch in geringerm Maße, als beym vorigen Versuch, anzeigend. Wahrscheinlich ging durch die erfolgte Zersetzung ein Theil des beygemischten Natrums verloren, sey es, daß dasselbe zur Bildung des Natroliths, in dessen Nachbarschaft man die verwitterte Klingsteinmasse häufiger, als anderswo antrifft, abgegeben, oder in der Nähe herum verbreitet worden, wodurch sich, wie ich schon an einem andern Ort bemerkte, die reichlichere Vegetation in solchen Gegenden auf eine nicht unwahrscheinliche Art erklären läßt.

24. Serpentin, dunkler schwärzlichgrüner, von Schönberg in Tyrol.

Leicht zusammengebackenes, zerreibliches Product, von okergelber, auf der Oberfläche gelblichbrauner Farbe, wenig an der Zunge anhängend, und ohne allen, weder mittel- noch neutralsalzigen Geschmack.

25. Speckstein, licht graulichweißer, von Wunsiedel.

Ein dem obigen ähnliches, und sich gleichartig verhaltendes Product, von licht isabellgelber, etwas ins Röthliche sich ziehender Farbe.

26. Allochroit, aus Norwegen.

Lichte leberbraune, inwendig mehr graue, stark porose, zum Theil wohlgeflossene, etwas fettig schimmernde Schlacke, welche ausgelaugt einen unbestimmbaren, schwach salzigen Geschmack verrieth.

Dies sind die wenigen unvollkommenen Versuche, die ich in Hinsicht auf den Laugensalzgehalt einiger Fossilien angestellt habe. Ich hatte keine Muße, sie weiter auszudehnen, begnügte mich mit kleinen 1 bis 2 Quentchen schweren Pröbchen, und beurtheilte sie mehrern Theils nach dem Geschmack der concentrirten Lauge, ohne, wenige Mahl ausgenommen, das neutralisirte Laugensalz in seiner Reinheit darzustellen. Dies geschah vornähmlich beym Natrolith, und beym Leucit, um gleichsam einen Maßstab zu haben, wovon die Beurtheilung der übrigen abhing. Che-

miker, welche die Analyse der Mineralkörper zum eigentlichen Gegenstand ihrer Beschäftigung machen, mögen sich dieses Verfahrens als eines vorläufigen Fingerzeigs — denn nur für das, und nichts weiteres, will ich es angesehen wissen — zu ihrer Zergliederung auf nassem Wege bedienen, und hierüber weitere und genauere Versuche anstellen. Es wäre möglich, daß, wenn die Arbeit mit größern Quantitäten angestellt würde, der Gehalt der Laugensalze, vornähmlich des Natrums, gegen welches nach obigen Versuchen die Schwefelsäure weit wirksamer als gegen das Kali agirte, auch in seinem quantitativen Verhältniß dargestellt werden könnte; denn, wenn man bedenkt, daß die wenigen 2 Procent Natrum im Basalt sich unverkennbar neutralisirt und der noch geringere Gehalt desselben im Pechstein sich wenigstens spurweise, jedoch immer noch deutlich veroffenbarte, so hat man wohl keinen Grund, an der Möglichkeit des oben Gesagten zu zweifeln.

Die vorhergegangenen Analysen der hier in Arbeit genommenen Fossilien finden sich dadurch alle bestätiget, mit Ausnahme des Porcellainjaspisses, in welchem Rose $3\frac{1}{2}$ Procent Kali gefunden haben will, dagegen sich mir, übereinstimmend mit den Lampadiusschen Versuchen, keine Spur hiervon darstellte. Da hier Täuschung überhaupt möglich, möglicher noch beym Kali als beym Natrum ist, so kann dieser einzige, unvollkommene Versuch auf das eine, oder auf das andere dieser verschiedenen chemischen Resultate schlechterdings kein Gewicht legen, sondern man muß abwarten, welches von beyden durch fernere Analysen begründet werden wird.

IV.

Cerium

ein neues Metall aus einer Schwedischen Steinart, Bastnäs Tungstein genannt.

Beschrieben von

W. Hisinger und J. Berzelius in Stockholm.

1. Beschreibung des Tungsteins von Bastnäs.

Das große specifische Gewicht dieses Mineralkörpers, der bereits von Scheele auf Wolfram geprüft und von d'Elhuyar zergliedert ist, veranlaßte uns, ihn genauer zu untersuchen; vorzüglich da wir Yttererde als Bestandtheil desselben vermutheten, welche, da sie zu Scheele's und d'Elhuyar's Zeiten noch unbekannt war, wir von ihnen als irgend eine andere Erde übergangen glaubten. Das Irrige unserer Vermuthung wird aber aus folgenden Versuchen, wobey wir einen andern, wie es scheint noch unbekannten, Stoff antrafen, genugsam erhellen.

Der Tungstein von Bastnäs, den wir aus unten anzuführenden Gründen mit dem neuen Nahmen Cerit belegen, wurde zugleich mit Asbest, als Gangart des Kupferkieses, in Bastnäs oder St. Goräns Grube bey Riddarhytta in Westmannland, 1750 ausgebrochen, wurde aber darnach in einer Tiefe von 17 Faden von Quarz und Hornblende verdrängt.

Der Tungstein hält mehrentheils ein mechanisches Gemenge von schwarzer Hornblende, lichtgrünem, sternstrahlichtem Schörl, schuppigem Glimmer, Kupferkies, Wismuth, geschwefeltem Molybdän, und dem eigentlichen sogenannten Cerit, welche Gemengtheile nach dem Ausglühen noch besser in die Augen fallen.

Der eigentliche Cerit ist undurchscheinend, von einer dunkeln oder lichten Fleischfarbe, und sehr selten gelblich. Sowohl der ganze Stein, als seine Bruchstücke, sind ohne bestimmte Form; der Bruch uneben, eckig, etwas glänzend und derbe. Er ist zähe und von einem festen Zusammenhange. Mit dem Feuerstahle probirt giebt er wenige Funken, wird davon geritzt, ritzt aber nicht das Glas. Er wird vom Magnete nicht gezogen. In der Glühehitze verliert er mit seinem Zusammenhange 6 bis 7 Procent am Gewichte, wird zerreiblich und nimmt eine strohgelbe Farbe an. Ay und für sich schmilzt er nicht.

Cronstedt in seiner Mineralogie stellte, wegen seiner Schwere, die in reinen Stücken sich zum Wasser wie 4,489 und 4,619 : 1000 verhielt, ihn neben dem Tungstein, dessen Natur noch unbekannt war, auf, und Scheele, der Wolfram darin nicht fand, nannte ihn falscher Tungstein. Seine Bestandtheile wurden von Bergmann, nach der Analyse des Hrn. d'Elhuyar, in Kgl. Vetensk. Acad. Handlingar, 1784. S. 121. folgender Maßen angegeben:

Kieselerde . . .	0,22
Eisen	0,24
Kalkerd . . .	0,54
	1,00.

7. Zeolith, weißer strahliger, Haüy's Mésotype von Ferroé.

Schwammige, milchweiße, etwas rauh anzufühlende Schlacke von glasigen glänzenden Puncten, mit einer etwas ins grauliche sich ziehenden, glatten, fettigen Oberfläche; keine Spur von Salz verrathend.

8. Obsidian aus Ungarn.

Lichte olivengrünes, ins Lauchgrüne übergehendes dichtes Glas mit weißen Flecken und einem weißen, nur unvollkommen geflossenem Kern; der Kern mehr salzig als das grüne Glas; nach dem Auslaugen nicht undeutlich schwefelsaures Laugensalz, dessen Natur jedoch nicht zu erkennen war, darthuend.

9. Dasselbe Fossil, nach Hinweglassung des Gipses mit dem vierten Theil Schwefel vermengt.

Porose, schwammige, leichte, glasige, stark glänzende Masse von dunkel rauchgrauer Farbe, dem Bimsstein vollkommen ähnelnd, ohne allen salzigen Geschmack.

10. Leucit von Albano.

Zusammengesinterte körnige Masse von lichtgelblichweißer Farbe. Geschmack deutlich salzig, nach dem Auslaugen unverkennbar nach schwefelsaurem Kali. Das Product etwas angefeuchtet wird leicht zerreiblich, was im trocknen Zustande schwer

Aufkochen gesättigt. Die abgedampfte Essigauflösung bildete kleine Krystallkörner, von sehr süßem, zusammenziehendem Geschmacke. Alkohol löset davon sehr wenig auf. Das in Alkohol unaufgelöset Essigsalz, lieferte durch Glühen ein ziegelfarbenes, dem im Essige unaufgelöset gebliebenen vollkommen gleiches Pulver. Kaustisches Ammonium schlug aus der Alkoholauflösung ein weißes Pulver nieder, das in der Luft gelblich wurde, sich wenig in kohlensaurem Ammonium auflöset, und im Glühefeuer Ziegelfarbe annahm. Kohlensaures Ammonium brachte, nachdem dieses abgesondert war, einen weißen, aus kohlensaurer Kalkerde bestehenden Niederschlag hervor. Es enthielt diesem nach das Essigsalz nicht, wie wir vermuthet hatten, essigsaure Yttererde. Der von Kalkerde gereinigte ziegelfarbene Stoff löset sich in Salzsäure mit häufiger Entwickelung von oxygenirt salzsaurem Gas auf, und war also ein metallisches Oxyd.

War es aber Manganesoxyd mit Eisenoxyde verbunden?

Um dieses zu erfahren, suchten wir das reine Manganesoxyd, nach Richters Methode, durch weinsteinsaures Kali darzustellen. Wir zerlegten daher die völlig neutralisirte salzsaure Auflösung durch weinsteinsaures Kali, süßten den weißen Niederschlag gut aus, und setzten ihn einem anhaltenden Glühefeuer aus. Er stellte aber den vorigen ziegelfarbenen Stoff wieder dar.

Der im Essige vorhin nicht aufgelöset Theil des gebrannten salpetersauren Salzes, wurde von den ätzenden Alkalien nicht vermindert, und enthielt mithin keine Thonerde.

Um

Um aber diesen metallischen Stoff ganz rein in einer zu fernern Untersuchungen zureichenden Menge zu erhalten, löseten wir abermahls eine neue Menge Cerit in Salpetersäure auf. Die zur Trockene abgedampfte Auflösung wurde wieder in Wasser aufgelöset, und mit ätzendem Ammonium niedergeschlagen. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in Salpetersäure aufgelöset, die Auflösung durch reines Kali genau neutralisirt, und dann durch weinsteinsaures Kali niedergeschlagen. Aus der überstehenden Flüssigkeit schied kohlensaures Kali noch eine kleine Menge eines weißen Pulvers ab. Jeder dieser Niederschläge wurde für sich geglühet; beyde nahmen dabey Ziegelfarbe an. Der durch kohlensaures Kali erhaltene gab, mit ätzendem Kali digerirt, keine Auflösung, und war also frey von Thonerde.

Aus der noch rückständigen, weinsteinsaures Kalieisen enthaltenden, Auflösung wurde das Eisen durch gewasserstofftes Schwefelammonium abgesondert.

Die mit ätzendem Ammonium gefällte salpetersaure Auflösung des Cerits, nachher mit kohlensaurem Ammonium versetzt, setzte kohlensaure Kalkerde ab.

Aus diesen Versuchen ergab sich, daß der Cerit aus ohngefähr 23 Theilen Kieselerde, 5,5 kohlensaurer Kalkerde, 22 Eisenoxyd und so viel des metallischen Stoffs, daß er im geglüheten Zustande etwas mehr als 50 Theile auf 100 betrage, enthält. Da letzterer dann, wie wahrscheinlich auch das Eisen, mit einer weit größeren Menge Sauerstoff, als im Cerit, verbunden ist, so haben wir Anstatt Verlust, eine Gewichtszunahme erhalten, die nur vom Sauerstoff herrühren kann. Dabey haben wir auch den Verlust, den

der Cerit im Glühen erleidet, noch nicht mit in die Rechnung gebracht. Freylich trafen wir darin auch Spuren von Manganes an, dessen Menge aber sehr geringe war, nicht einmahl hinreichend, um ein mit Cerit geschmolzenes und wieder in Wasser aufgelöstes Kali zu färben.

Quantitativ wagen wir unsere Untersuchung nicht zu nennen, denn dazu fehlt es ihr zu viel an Genauigkeit. Da wir ohnehin die Hoffnung hegen, daß die Meister der analytischen Kunst, wie die Herren Klaproth, Vauquelin, Eckeberg u. a. diesen Gegenstand ihrer Aufmerksamkeit würdigen werden, so unterlassen wir eine Arbeit, welche wir vielleicht nur unvollkommen verrichtet haben würden.

3. Nähere Untersuchung des im Cerit enthaltenen Metalloxydes.

Siebenunddreißig Grane von diesem gebrannten Oxyde mit Leinöl zu einem steifen Teig gemacht und im bedeckten Tiegel verkohlt, hatte der Zukunft der Kohle ungeachtet, einen halben Gran am Gewicht verlohren. Dieses Oxyd in einem Kohlentiegel ohne Fluß eingeschlossen, und dann in zwey lutirte Schmelztiegel eingesetzt, überreichten wir dem Herrn Hielm, der es dem Feuer einer Manganesprobe ½ Stunde aussetzte. Das herausgenommene Oxyd war nicht im Geringsten geschmolzen, nur zu feinem Pulver zerfallen, das gegen das Licht gehalten, etwas glänzend schien, machte aber auf weißem Papier einen kohligten Strich. In Salzsäure geworfen löset es sich mit Aufbrausen auf, wobey Anfangs geschwefeltes, dann aber reines Wasserstoffgas entbunden wurde. Die Auflösung war

ungefärbt von sehr süßem Geschmacke. Es schien uns daher das Metall zum Theil wieder hergestellt, aber nicht geschmolzen zu seyn. Da aber etwas von dem verbrauchten Oxyde, aus einer schwefelsauren Auflösung durch ätzendes Ammonium gewonnen war, so erklärt uns dieses den Schwefelgehalt. Welchen Einfluß aber dieser an dem Versuch gehabt haben kann, ist noch zu untersuchen übrig.

Diesen noch sehr unvollkommenen Versuch hat uns der Herr Assessor G. Gahn zu Fahlun zu wiederholen und auf mehrere Weise zu vervielfältigen versprochen, da er im Besitz einer besseren Feuerungs-Anstalt, als die hier zu Stockholm befindliche, ist. Seine Versuche werden wir mit seiner Erlaubniß bekannt machen.

Diese und folgende Facta bewogen uns, den im Cerit enthaltenen Mineralkörper als das Oxyd eines noch unbekannten Metalles anzusehen, das wir nach dem von Piazzi entdeckten Planeten Ceres, Cerium nennen.

2. Darstellung des reinen Ceriumoxyds.

Man löse eine beliebige Menge des wohl ausgelesenen und gebrannten Cerits in Salpetersalzsäure auf. Die klare Auflösung wird mit kaustischem Kali neutralisirt und mit weinsteinsaurem Kali niedergeschlagen. Der gut ausgesüßte und gebrannte Niederschlag stellt das reine Ceriumoxyd dar.

Oder: man versetze die nicht völlig neutrale, noch warme salpetersaure Auflösung des Cerits mit bernsteinsaurem Ammonium. Es wird sich nach und nach rothes bernsteinsaures Eisenoxyd absetzen. Man fahre fort, bern-

ren Theilen Wasser verdünnt, und in gehöriger Menge zugesetzt, so löset sie das Oxyd auf, und stellt eine citronengelbe Flüssigkeit dar, aus der, bey gelindem Abrauchen, kleine prismatische, neben einander sitzende, goldfarbene Krystallen anschießen. Diese Krystallen sind saures schwefelsaures Cerium im Maximum der Oxydation.

Werden diese Krystallen, nach gehörigem Austrocknen zwischen Löschpapier, dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so zerfallen sie langsam zu einem gelben, gewissermaßen krystallinischen Pulver. Dann in Wasser wieder aufgelöset, zersetzen sie sich, es scheidet sich ein weißes Pulver ab, und die Auflösung wird farbenlos. Dieses weiße Pulver ist schwefelsaures weniger oxydirtes Cerium; aus der Auflösung schießt beym Abdampfen saures schwefelsaures, gleichfalls weniger oxydirtes Cerium an. Die Krystallen sind sehr selten kubisch, öfters aber in Bündeln strahlicht zusammengefügte Prismen. Die Auflösung hat einen sauren, hintennach aber zuckersüßen zusammenziehenden Geschmack.

Von der Salzsäure wird das gelbe saure schwefelsaure Cerium durch Kochen desoxidirt; sie raubt den Sauerstoff, und geht als oxygenirt salzsaures Gas weg. Das rückständige Salz ist farbenlos. Auch durch bloße Erhöhung der Temperatur verliert das gelbe schwefelsaure Cerium den überschüssigen Sauerstoff und wird entfärbt. Wird die Wärme noch mehr erhöhet, so geht auch die überflüssige Säure weg, und es bleibt ein schwefelsaures Cerium zurück. In starkem Feuer anhaltend geglühet, nimmt es den Sauerstoff wieder auf, färbt sich roth, und

geht in den Zustand des schwefelsauren Ceriumoxyds zurück. Etwas schwerer hält es, das durch Salzsäure entsäuerte schwefelsaure Cerium durchs Glühen wieder zu oxydiren.

Die Alkalien zerlegen das schwefelsaure Cerium auf nassem Wege nur unvollkommen. Wird eine Auflösung des sauren schwefelsauren Ceriums mit ätzendem Ammonium versetzt, so schlägt sich daraus ein Oxyd nieder, das dem Anscheine nach rein ist, dem aber noch ein Theil Schwefelsäure anhängt. Vollkommen zerlegt kann das schwefelsaure Cerium nur durchs Glühen mit seinem dreyfachen Gewichte an kohlensaurem Kali oder Natron werden.

Das gebrannte schwefelsaure Ceriumoxyd ist braun von Farbe, mit ätzendem Ammonium digerirt, tritt es diesem einen Theil seiner Säure ab und nimmt eine lebhafte Fleischfarbe an, die durch Austrocknen bleicher wird. Mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure digerirt, wird es in geringer Menge und mit gelber Farbe aufgelöset.

Schlägt man eine Auflösung des sauren schwefelsauren Ceriums mit Kali nieder, so scheidet sich, noch ehe die Säure gesättigt ist, eine dreyfache Verbindung von Schwefelsäure, Kali und Cerium aus. Von zu viel zugesetztem Kali wird sie wieder zum Theil zerstört. Das kalihaltige, stark oxydirte schwefelsaure Cerium hat eine citronengelbe Farbe, das weniger sauerstoffhaltige ist aber weiß. Diese Verbindung wird auch erhalten wenn man salzsaures Cerium in eine Auflösung von schwefelsaurem Kali tröpfelt. Schwefelsaures Ammonium bringt diese Erscheinung nicht hervor, setzt man aber irgend ein kalihaltiges Salz zu, so schlägt sich schwefelsaures Kali-Cerium gleich nieder.

Diese Eigenschaft des schwefelsauren Ceriums giebt ein gutes Mittel es vom Eisen zu reinigen ab. Dabey ist aber zu bemerken, daß, wenn die Auflösungen neutral sind, auch etwas Eisen niederfällt und den Bodensatz gelb färbt; setzt man aber Schwefelsäure in einem kleinen Uebermaße zu, so löset sie das Eisen wieder auf und das dreyfache Salz bleibt schneeweiß zurück. In verdünnter Schwefelsäure löset sich diese Verbindung nur wenig auf und ein großer Theil davon setzt sich in der Ruhe wieder ab.

Das schwefelsaure Kali-Cerium schmilzt, wenn man es einer höheren Temperatur aussetzt; mit Kohle erhitzt, giebt es geschwefeltes Kali und schwefelsaures Cerium. In verschlossenen Gefäßen mit kohlensaurem Kali geschmolzen, giebt es kohlensaures Cerium und schwefelsaures Kali. Es enthält nicht völlig den dritten Theil an Ceriumoxyd.

In concentrirter Salpetersäure l et es sich auf, und aus dieser Auflösung schießt beym Erkalten ein saures Salz in Krystallen an. Es besteht aus saurem schwefelsaurem Kali mit etwas schwefelsaurem Cerium gemischt. — Anfangs glaubten wir, es sey dieses eine metallische Säure; wir sättigten es daher mit ätzendem Ammonium, wobey wir einen kleinen, aus Ceriumoxyd bestehenden Niederschlag erhielten; in der Auflösung schoß beym Abdampfen erstlich schwefelsaures Kali, dann aber auch schwefelsaures Ammonium an, worin keine Spur von Cerium zu entdecken war. Es wird daher das schwefelsaure Kali-Cerium von der concentrirten Salpetersäure zerlegt; die Säure nimmt das Metall auf, und die Schwefelsäure bleibt im Uebermaße mit dem Kali verbunden.

d. Salpetersaures Cerium.

Die Salpetersaure löset das gebrannte Oxyd sehr schwer, das mit Alkalien niedergeschlagene, reine oder kohlensaure dagegen, leicht auf. Die Auflösung hat, wenn sie mit Sauerstoff gesättiget ist, eine gelbgrünliche Farbe, weniger oxydirt, ist sie farbenlos. Durchs Abdampfen zur Honig-Consistenz gebracht, schießt sie zu tafelförmigen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Es schmeckt zuckersüß, und völlig neutralisirt setzt es, wie die neutralen Auflösungen des Ceriums überhaupt, dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt, ein überoxydirtes Cerium ab. Freylich ist aber auch dieser Bodensatz, wenn das Oxyd nicht ganz rein war, auch manchmahl größten Theils Eisenoxyd. Das ganz ausgetrocknete Salz hat eine weißgelbliche Farbe, und wird nach abermahligem Auflösen in vielem Wasser wieder farbenlos. Der Alkohol löset es leicht auf.

Ein Zusatz von Eisen giebt der concentrirten Auflösung dieses Salzes eine blutrothe Farbe, die durch Austrocknen ins Weißgelbliche übergeht, durch Wiederauflösung aber zurückkommt.

Das weniger oxydirte farbenlose salpetersaure Cerium wird erhalten, wenn man das gelbe Salz in Alkohol auflöset, und die Auflösung anzündet, da das weiße Salz zurück bleibt.

Im Feuer wird es zerstört, und die Säure ausgetrieben.

e. Salzsaures Cerium.

Das gebrannte Ceriumoxyd wird von der Salzsäure in der Kälte langsam, in Digestion leichter mit Aufbrausen und häufiger Entbindung von oxygenirt salzsaurem Gas aufgelöset. Die Auflösung hat eine schwache gelbgrünliche Farbe und sehr süßen zusammenziehenden Geschmack. Sie krystallisirt sehr schwer, die eingetrocknete Salzmasse ist weißgelb und ziehet Feuchtigkeit an. Nur ein Mahl haben wir es krystallisirt gesehen; die Krystalle waren weiße, glänzende vierseitige Prismen, mit abgestumpften Endflächen. In Alkohol löset es sich leicht auf, und die Auflösung brennt, wenn sie concentrirt ist, mit einer gelben funkenwerfenden Flamme. Das rückständige Salz ist weiß und dessen Auflösung farbenlos. Es ist salzsaures Cerium im Minimum der Oxydation.

In verschlossenen Gefäßen dem Feuer ausgesetzt, entweicht erstlich das Krystallisationswasser, dann aber auch die Säure im oxygenirten gasförmigen Zustande. Bricht man die Operation, noch ehe die Säureentbindung aufhört, ab, so bleibt ein Theil salzsaures Cerium, das aber weniger sauerstoffhaltig ist, unzerlegt zurück.

War dem salzsauren Cerium etwas salzsaures Eisen beygemengt, so sublimirt sich dieses als eine braune, nicht krystallisirte Masse, die sehr zerfließend ist, und in der Retorte bleibt ein weißes Ceriumoxyd zurück, das mit Wasser angefeuchtet und dem Zutritte der Luft ausgesetzt, eine gelbe Farbe annimmt.

Man kann sich daher, um ein weniger eisenhaltiges, salzsaures Cerium zu reinigen, der Sublimation mit salzsaurem Ammonium bedienen.

f. Phosphorsaures Cerium.

Sowohl die freye als die mit Alkalien gesättigte Phosphorsäure, schlagen das salzsaure Cerium nieder. Der Niederschlag ist weiß und in einem großen Uebermaß von Salz- oder Salpetersäure wieder auflöslich.

Durch Digestion des reinen noch feuchten Oxydes mit der Phosphorsäure wird dieses Salz auch erhalten, es löset sich aber in einem Uebermaß an Phosphorsäure nicht auf.

g. Kohlensaures Cerium.

Kohlensaures Ammonium schlägt salzsaures Cerium ohne Aufbrausen nieder. Aus dem Bodensatze aber entweicht mit gelindem Aufbrausen nach und nach ein Theil der Kohlensäure. Das Rückständige behält seine Säure auch nach der Austrocknung bey.

Das völlig trockne kohlensaure Cerium hat eine weiße ins Bläuliche oder ins Grünliche etwas ziehende Farbe; wird in Säuren mit Aufbrausen aufgelöset, und verliert im offenem Feuer seine Säure leicht; in verschlossenen, vor dem Zutritte des Sauerstoffes wohl verwahrten Gefäßen, hält es auch eine leichte Glühung aus, ohne zerstört zu werden.

h. Arsenicksaures Cerium.

Freye Arsenicksäure bringt in der Auflösung des salzsauren Ceriums keine Veränderung hervor. Mit dem Oxyde

verbindet sie sich in Digestion zu einem unauflöslichen Salze. Ein Ueberschuß an Säure löset es wieder auf, und bildet dann saures arsenikſaures Cerium. Die Auflösung dieses Salzes setzt beym Abdampfen etwas neutrales arsenikſaures Cerium pulverartig ab. Das Rückständige kann nicht krystallisiren, sondern trocknet zu einer farbenlosen, durchsichtigen, gelatinösen Masse ein.

i. Molybdänsaures Cerium.

Die sauren Salze des Ceriums werden vom molybdänsauren Ammonium nicht zerlegt. Aus den neutralen Auflösungen schlägt es aber ein weißes, flockiges Salz nieder, welches molybdänsaures Cerium ist. Die Säuren lösen es wieder auf.

k. Kleesaures Cerium.

Sowohl die sauren als völlig neutralen Verbindungen des Ceriums werden von der Kleesäure niedergeschlagen. Der Niederschlag hat, nach verschiedenem Sauerstoffgehalt des Oxydes, eine gelbe oder weiße Farbe. Es kann auch durch Digestion des Oxydes mit freyer Kleesäure gewonnen werden. Ueberschüssige Säure löset es nicht auf; hingegen wird es vom ätzenden Ammonium leicht und mit gelber Farbe aufgelöset. Durch Abdampfen setzt sich etwas Oxyd ab, dann aber schießt es ganz regelmäßig in gelbe nadelförmige Krystallen an. Die reinen Alkalien schlagen davon nichts nieder.

l. Weinsteinsaures Cerium.

Von der freyen Weinsteinsäure wird das salzsaure Cerium

nicht getrübt. In Digestion mit dem frisch niedergeschlagenen Oxyde verbindet sich die Säure damit zu einem schwer auflöslichen weinsteinsauren Cerium. Auch das weinsteinsaure Kali schlägt dieses Salz aus neutralen Auflösungen nieder. Dieses wird wie das kleesaure Cerium von ätzendem Ammonium aufgelöset, die Verbindung ist aber nicht krystallisirbar. Reines Natron sondert davon etwas Ammonium aus, und giebt eine leicht krystallisirbare Verbindung.

Das weinsteinsaure Cerium ist im Wasser nicht gänzlich unauflöslich; die Auflösung läßt sich durch kohlensaures Kali zersetzen.

m. Benzoësaures Cerium.

Die Benzoësäure verändert das salzsaure Cerium nicht. Kocht man eine sehr concentrirte Auflösung davon mit frisch niedergeschlagenem Ceriumoxyd, so löset sie es auf; setzt aber, wie sie erkaltet, erstlich Krystallen von überschüssiger Benzoësäure, dann auch das benzoësaure Cerium als ein schneeweißes, an diese Krystallen vegetirendes Pulver ab.

Der Extractivstoff, womit diese Säure oft verunreiniget ist, bildet mit dem benzoesauren Cerium ein bräunliches ganz unauflösliches Pulver.

n. Citronsaures Cerium.

Die Citronensäure schlägt das salzsaure Cerium nicht nieder; wird sie aber mit dem Oxyde digerirt, so geht sie damit eine unauflösliche neutrale Verbindung ein, die in Ueberschuß an Säure wieder auflöslich ist. Das saure citronsaure Cerium ist gelb von Farbe und nicht krystalli-

sirbar. Der Alkohol entziehet ihm das Wasser und etwas Säure, löset es aber nicht auf.

o. Essigsaures Cerium.

Das gebrannte Ceriumoxyd wird von der Essigsäure sehr unvollkommen, und nur durch Hülfe der Wärme, das durch Alkalien gefällte aber leicht aufgelöset. Das neutrale essigsaure Cerium ist im Wasser leicht auflöslich, hat einen sehr süßen Geschmack, und schießt bey gelindem Abrauchen zu körnigen, aus kleinen Spießchen bestehenden Krystallen an. In der Luft verändern sie sich nicht, und sind in Alkohol nur wenig auflöslich. Im Feuer schwillt es auf, glühet und wird zerstört.

p. Bernsteinsaures Cerium.

Die freye Bernsteinsäure trübt die neutralen Auflösungen des Ceriums Anfangs, sie werden aber bald wieder klar. Auch wenn man in eine neutrale Auflösung des salpetersauren oder salzsauren Ceriums einige Tropfen bernsteinsaures Ammonium tröpfelt, zeigt sich ein Niederschlag, der bald verschwindet. Durch fortgesetztes Zugießen schlägt sich aber bald das bernsteinsaure Cerium nieder. Diese Verbindung ist weiß, und im Wasser nicht gänzlich unauflöslich, denn die Auflösungen, woraus sie geschieden wird, halten noch eine kleine Menge davon zurück, die sich beym Abdampfen absetzt, oder durch Alkalien zerlegt werden kann.

Eben so verhält sich auch das durch Digestion der freyen Bernsteinsäure mit dem Oxyde erhaltene Salz. Die Säuren lösen es ziemlich leicht auf. Im Feuer brennt es mit blauer Flamme.

Das essigsaure Cerium wurde vom bernsteinsaurem Ammonium nicht niedergeschlagen; es gewährt dieses daher ein vorzügliches Mittel, eisenfreyes Cerium zu erhalten.

q. Gallussaures Cerium.

Wirft man in eine neutrale Auflösung des salzsauren Ceriums krystallisirte Galläpfelsäure, so sondert sie einen sehr geringen weißen Bodensatz daraus ab. Aetzende Alkalien machen ihn noch häufiger und geben ihm eine leichte Chocoladefarbe. Wird das Alkali in verschiedenen Portionen zugesetzt, so nimmt der Niederschlag, wie die Menge des Alkali zunimmt, an Menge und Dunkelheit zu, wird rothbraun, und giebt zuletzt eine undurchsichtige, gegen das Licht gehalten dunkelgrüne Auflösung.

r. Blausaures Cerium.

Neutrale Auflösungen des Ceriums werden von blausauren Neutralsalzen weiß niedergeschlagen. Der voluminöse Bodensatz gleicht dem durch salzsaures Natron gefällten Silber sehr. Ueberschuß an Säure löset das blausaure Cerium leicht auf.

s. Schwefelwasserstofftes Cerium.

Durch schwefelwasserstofftes Ammonium werden die neutralen Auflösungen erstlich bräunlich, dann aber, wenn es in größerer Menge zugesetzt wird, dunkelgrün niedergeschlagen. Das salzsaure Cerium nimmt nur eine dunkelgrüne Farbe an, wird aber etwas Alkali zugesetzt, so schlägt sich die schwefelwasserstoffte Verbindung nieder. Im Minimum der Oxydation wird das salzsaure Cerium unmittel-

bar vom schwefelwasserstofften Ammonium lichtgrün gefällt. Das schwefelwasserstoffte, wohl ausgetrocknete Cerium hat eine dunkelgraue, beynahe schwarze Farbe. Im Feuer wird es leicht zerstöhrt, und brennt, wenn man es in einem erhitzten, nicht aber glühenden Tiegel wirft, mit einer gelblichen, phosphorischen, nur im Finstern merkbaren Flamme.

t. Geschwefeltes Ceriumoxyd.

Gewasserstofftes Schwefelammonium bringt in Cerium-Auflösungen einen schmutzig braunen Bodensatz zu Wege. Im Uebermaß zugesetzt, giebt es dem Niederschlage eine gesättigte grasgrüne Farbe, die getrocknet lichtgrau wird. Das geschwefelte Ceriumoxyd brennt im Feuer mit blauer Flamme und es bleibt reines Ceriumoxyd zurück.

Im Minimum der Oxydation wird das salzsaure Cerium von der gedachten Verbindung weiß niedergeschlagen.

u. Gephosphortes Ceriumoxyd.

In eine Auflösung des salzsauren Ceriumoxyds wurde etwas gereinigter Phosphor hinein gelegt, das Glas verstopft und an den Ofen gestellt. Nach etlichen Tagen waren die Wände und der Boden des Gefäßes mit einem weißen Niederschlag bedeckt, und der Phosphor mit einer festen braunen Haut überzogen. Der im Wasser geschmolzene Phosphor floß leicht aus dieser Haut aus. Sie war zähe und leuchtete im Finstern, wenn sie an den Fingern erwärmt wurde. Angezündet brannte sie wie Phosphor, und ließ etwas weniges Oxyd zurück, das mit Borax geschmolzen die bereits erzählten Erscheinungen darstellte, außer

außer daß die erkaltete Glaskugel noch einen Schein von grüner sehr angenehmer Farbe hatte. Es schien uns daher wahrscheinlich, daß dieses ein ceriumhaltiger Phosphor sey; da aber das wieder hineingesetzte Phosphorstück noch nach einem ganzen Monath nur das weiße Pulver abgesetzt hatte, so ist es zweifelhaft, ob nicht etwas Eisen an der Hautbildung Theil gehabt hatte.

Die Auflösung war sauer geworden, und das weiße Pulver hatte ganz das Ansehen des phosphorsauren Ceriums.

v. Verhalten des Ceriumoxyds gegen die Alkalien.

Die ätzenden Alkalien lösen das Ceriumoxyd nicht einmahl im Schmelzen auf. Es kann dadurch sehr gut vom Manganesoxyd gereinigt werden. Aetzendes Ammonium, mit dem noch feuchten Oxyde digerirt, löset es nicht im geringsten auf, nur wird es etwas gelb.

Die kohlensauren Alkalien lösen das Cerium-Oxyd in geringer Menge auf; die Auflösung ist gelb, und wird von den Säuren, wie natürlich, zerlegt. Auch im Schmelzen, wenn es in verschlossenen Gefäßen vorgenommen wird, lösen sie es auf, im offenem Feuer aber oxydirt sich das Cerium zu sehr, um nachher in der Auflösung bleiben zu können.

Die Auflösungen des Ceriums werden vom Eisen nicht niedergeschlagen. Das Zink verändert sie nicht im geringsten.

Der electrischen Säule ausgesetzt, wird das salzsaure Cerium nur als Salz zerlegt, es sondert sich am Minus-

drahte gelbliches Ceriumoxyd ab, und die Säure häuft sich um den positiven Leiter an. *)

4) Man vergleiche hier Klaproth's Abhandl. über den Ochroït oben S. 303 u. f. Es muß überraschend seyn, denselben Gegenstand von mehrern Seiten zugleich ins Auge gefaßt zu sehen! Die Folgerungen, die aus den bemerkten Erscheinungen gezogen sind, weichen von einander ab. Es wird von weitern Versuchen abhängen, ob sich die in der vorstehenden Abhandl. bemerkten Oxydations-Erscheinungen bestätigen. Diese scheinen, da die Fälle, wo wir den metallischen Zustand noch nicht zu bewirken wissen, immer häufiger werden, die einzigen zu seyn, welche in bestimmter Hinsicht, Erden von Metallen scheiden und ein Criterium derselben abgeben. Erden werden sich daher in jeder Temperatur gleich verhalten, sie mögen ihr beym Zutritt der Luft oder mit Ausschluß derselben ausgesetzt werden, und auch bey Auflösung in Säuren keine Zeichen von Operation oder Desoxydation geben. Man wird mir hier v. Humbolt's Beobachtungen über die Oxydabilität der reinen Erden für jetzt noch nicht entgegen setzen. Außer dem, daß seine Beobachtungen von mehrern angesehenen Chemikern bestritten worden sind, und er auch keine durch die geglaubte Oxydation bewirkte Qualitätsveränderungen angegeben hat, die auch von Andern nicht bemerkt wurden: so war bey seinen und Anderer Versuchen immer Wasser mitwirkend. Eben so sind auch die von Lampadius angestellten Versuche, welche die Oxydabilität besonders der Thonerde darthun sollen, wie er sich bey genauer Ansicht gewiß selbst gestehen wird, unzulänglich, dieselbe zu beweisen. — Es ist auffallend, daß man bey der Annahme: die Alkalien wirkten bey Auflöslichmachung von Metalloxyden und Erden desoxydirend, nicht in hinreichendem Maße bedachte, was diese Annahme involvirte! Und daß man sich nicht ein einziges Mahl bemühte, den Sauerstoff, den man auf so verschiedene Weise mit den Erden verbunden zu haben glaubte, bey der nachherigen angeblichen Entfernung desselben aus ihnen und den Metalloxyden durch Alkalien unter irgend einer Form wieder in Anschauung zu setzen! G.

19.

Beyträge zur Chemie der Gasarten.

von

F. Berger,

Mitglied der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf.

Im Auszuge aus mehreren Abhandlungen desselben dargestellt

von Adolph Ferdinand Gehlen.

I. Untersuchungen über die Absorbtion und die Veränderung der Luft und verschiedener Gasarten durch das Wasser. 1)

Herr Berger zieht aus den von ihm über diesen Gegenstand angestellten Versuchen das Resultat: daß alle von ihm untersuchte Gasarten (Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, kohlensaures Gas ꝛc.) den Salpeterstoff oder das Azote zur Basis oder zum Radical haben mögten und daß, wenn man sich der sinnreichen Versuche Priestley's und Delue's erinnere, durch die es bewiesen sey, daß man aus dem Wasser, so zu sagen in unendlicher Menge, Luft darstellen könne, und daß diese Luft alle

1) Recherches sur l'absorbtion et l'altération de l'air et de differens gaz par l'eau. Journal de Physique, de Chimie etc. par Delametherie. Messidor XI. Tome LVII. page 1 — 21.

Eigenschaften des Salpeterstoffgas habe, man sich überzeugen werde, daß dies Priestley's Theorie: das Wasser sey die Basis aller Gasarten, und letztere unterschieden sich nur durch das Daseyn gewisser unwägbaren Principien, ein großes Gewicht gebe, und daß, wenn irgend einem Gas der Nahme: wasserzeugend hydrogène zukomme, er nicht dem brennbaren Gas, sondern dem Salpeterstoffgas beygelegt werden müsse.

Er äußert, daß diese Meynungen heut zu Tage für ketzerisch gelten könnten. Dies würde ihm wohl leicht verziehen werden, wenn sie nur wahr und die Versuche, auf welche sie sich stützen, überzeugend sind und dasjenige beweisen, was sie beweisen sollen; wenigstens wäre auf das Urtheil derer, die das in diesem Fall doch nicht könnten, dann gar nicht zu achten. Diese Versuche aber sind, um jenes Resultat aus ihnen ziehen zu können, für die jetzige Lage der Sache so roh, daß selbst diejenigen, welche durch neuere, auf andern Wegen angestellte Untersuchungen zu jenem Resultat gelangt sind und es annehmen zu können oder zu müssen glauben, sie nicht zur Bestätigung desselben, wenn sie irgend etwas delicat sind, anführen mögten.

Bekanntlich hat schon Priestley, der Schöpfer der pneumatischen Chemie, und nachher Delametherie und Sennebier sehr viele Beobachtungen über den gedachten Gegenstand angestellt. Herr Berger hat diese Beobachtungen bestätigt. Dies allein war aber jetzt nicht hinrei-

chend; es war nicht genug, zu zeigen, daß das Wasser unter gewissen Umständen verschiedene Gasarten absorbire und verändere, sondern es war auszumitteln, wie und wodurch diese Veränderung geschehe; es war vorzüglich zu beweisen, daß allein das Wasser sie bewirke, und keine andere unbeachtete Umstände darauf Einfluß haben; es war endlich darauf zu sehen, daß nicht mehr oder weniger schon in der Darstellungsart der zum Versuch angewandten Gasarten eine Quelle zu der angeblich durchs Wasser erst bewirkten Veränderung liege, um sich berechtigt zu halten anzunehmen: die verschiedenen Gasarten seyen wieder zu Wasser geworden, von dem sie genommen waren, oder jene feinen Stoffe, welche das Wasser zu den verschiedenen Gasarten umändern, seyen durch die Einwirkung des Wassers bestimmt worden, in andere Verhältnisse zu treten, wodurch, und zwar in allen Fällen, Salpeterstoffgas hervorgehe.

Herr Berger hatte, wie er sagt, bey Anstellung seiner Versuche von den Werken jener seiner Vorgänger keine genaue Kenntniß, daher ihre Meynungen auf ihn keinen Einfluß hätten haben können. Er scheint aber mit den neuern Verhandlungen über diese Gegenstände überhaupt nicht gehörig bekannt gewesen zu seyn, sonst würde er, nach den unlängst durch Wiegleb und Girtanner veranlaßten Untersuchungen, die Verwandlung des Wassers in Stickgas durch den Priestleyschen Versuch nicht für bewiesen gehalten haben. Es wäre jedoch gewiß mehr Vortheil für die Wissenschaft aus jenen Versuchen entstanden, wenn er sich vor Anstellung derselben von denen seiner Vorgänger genau unterrichtet

hätte. Er würde dann nach denselben, verglichen gegen die Fortschritte, welche seit jener Zeit in vieler Hinsicht in der Lehre von den Gasarten gemacht worden und mit Rücksicht auf den Punkt, auf welchem diese so wichtige Sache jetzt steht, haben beurtheilen können, wie neue Versuche über dieselbe anzustellen seyn mögten, wenn man durch sie die Wissenschaft weiter bringen, den auf andern Wegen gemachten entgegen kommen und sie zur Entscheidung bringen helfen wollte. Kann man einen Gegenstand nicht mit Alles ergreiffendem und durch Alles ergriffenem Genie behandeln und durch sich selbst ein vollendetes Ganzes hervorbringen, so thut man immer wohl, sich an Andere anzuschließen und durch Vorhergegangenes leiten zu lassen. Man bringt dann, alles Uebrige gegeben, wenn nicht etwas Vortreffliches, wenigstens etwas Gutes; wenn nicht etwas Erschöpfendes, wenigstens etwas Gründliches zu Stande.

Es wurden zwey Wege eingeschlagen, um die Absorbtion eines Gas durch Wasser auszumitteln. Der erste war der: während einer gewissen Zeit ein bestimmtes Volum desselben über Wasser aufzubewahren, wobei auf die verschiedenen Oberflächen, welche das letztere darbot, Rücksicht genommen wurde. Das Verfahren auf diesem Wege war von der Art, daß das mit dem zu untersuchenden Gas zum Theil gefüllte Gefäß, in ein anderes mit Wasser gefülltes gestellt wurde. Das zweyte Mittel sollte gewisse Massen zum Gegenversuch dienen: man mußte eine schnelle Absorbtion des Gas durch das Wasser zu bewirken suchen. Es konnte dazu entweder das Schütteln oder das öftere

Ueberbringen aus einem Gefäß ins andere dienen. Der Verfasser wählte die letztere Methode, welche ihm einer genauern Messung fähig schien, und bediente sich dazu zweyer vollkommen gleicher Glascylinder von achtzehn Linien im Durchmesser. Er bemerkt, daß dieses Mittel freylich mehr Aufmerksamkeit erfordere, und ohne Zweifel selbst in einem gewissen Grade fehlerhaft sey, wegen der Anziehung zwischen dem Gas und dem Wasser, welches es zurück hält und es nachher, wenn es ruhig ist, entweichen lassen kann. Man müsse indessen diese Unsicherheit auch nicht übertreiben und glauben, daß die bemerkte Absorbtion größten Theils dieser Ursache zugeschrieben werden müsse; denn wäre dies, und fände dabey nicht eine Veränderung dieser elastischen Flüssigkeiten selbst Statt, so müßten sie nach der Operation dieselben Eigenschaften haben, wie vor derselben, wogegen sie offenbar beträchtlich verändert wären.

Es muß gewiß auffallen, und eine Hauptrüge ausmachen, daß der Verfasser mit so wenig genauen Verfahrungsarten auszureichen glaubte, vorzüglich daß er die Communication mit der Atmosphäre nicht abschnitt, einem Medium, welches die Gasart schon enthält, in welche er mehrere andere verwandelt haben will, oder woraus man sie wenigstens durch die verschiedensten Mittel, in wenig abweichenden quantitativen Verhältnissen, darstellen kann. Können wir gleich nicht einsehen, wie dieses äußere atmosphärische Stickgas durch das Wasser hindurch zu dem in der Glocke enthaltenen anderartigen Gas und letzteres wieder heraus treten könne, so ist es doch nicht unmöglich und nicht geradezu gänzlich zu leugnen, da wir ja eben

die Verhältnisse verschiedener Gasarten zum Wasser unter verschiedenen Umständen noch nicht kennen. Glaubte man doch, es verstieße gegen ausgemachte Grundsätze, daß, während Wasserdämpfe durch glühende irdene Röhren gingen, Gasarten hineindringen konnten, bis die Erfahrung es unwiderleglich darthat. Es wäre die Frage, wie die Versuche ausgefallen seyn würden, wenn bey den auf erstern Wege angestellten, z. B. die äußere Wasserfläche mit Oel bedeckt gewesen wäre. Gewiß ist aber der nachtheilige Einfluß jener Communication von andern Seiten. Das Wasser, welches im Innern des Prüfungsgefäßes mit dem zu untersuchenden Gas in Berührung ist, und einen Theil desselben absorbirt, muß sich mit dem übrigen Wasser der Vorrichtung in längerer oder kürzerer Zeit ins Gleichgewicht setzen, und es muß also zuletzt gashaltiges Wasser mit der Atmosphäre in Berührung kommen. Wie leicht aber Gasarten durch ihre Expansibilität und vielleicht auch durch andere noch nicht ausgemittelte Umstände bestimmt werden, aus dem Wasser, in welchem sie aufgelöst sind, in die Atmosphäre überzugehen, dafür sind die Erfahrungen wohl zu bekannt, als daß ich nöthig hätte sie anzuführen; selbst das kohlensaure Wasser, das oxygenirtsalzsaure verlieren die Kohlensäure, die oxygenirte Salzsäure größten Theils sehr bald, wenn sie der Luft ausgesetzt werden; obgleich analogisch zu urtheilen, dies der Natur dieser Gasarten wegen nicht so leicht geschehen sollte. Wieviel schneller muß nicht dieser Erfolg beym Transvasiren Statt finden, wo er durch Bewegung und immer erneuerte Oberfläche befördert wird. Aber noch eine auffallendere Wirkung kann unter den angeführten Umständen durch die eigenthümliche

Natur mehrerer Gasarten, wie wir sie nach bisherigen Vorstellungsarten annehmen, hervorgebracht werden. Weiß man, wie sich der Wasserstoff, wenn er durch Absorbtion des Wasserstoffgas vom Wasser seine elastische Form verloren hat, gegen die atmosphärische Luft oder das Sauerstoffgas verhält? Nein; aber man weiß, daß, wenn eben dies durch Absorbtion vermittelst der Kohle bewirkt worden, durch Hinzukunft der genannten Gasarten Wasser entstehe. Kann nun in erstern Fall nicht vielleicht ein Gleiches bewirkt werden? Den Einfluß der atmosphärischen Luft auf das im Wasser aufgelöste Salpetergas brauche ich kaum zu erwähnen; Priestley führt ausdrücklich an (dessen Verf. und Beob. 1ter Theil deutsche Ausgabe, S. 117), daß der eigenthümliche Geruch sich augenscheinlich zeige, wenn man es in einer pneumatischen Wanne vom Wasser absorbiren läßt.

Ich will es keinesweges bestreiten, daß das Wasser die von Herrn Berger untersuchten Gasarten absorbire, daß es sie selbst chemisch verändere. Das erstere ist dargethan, das letztere sehr wahrscheinlich und es sprechen ebenfalls mehrere Beobachtungen dafür. Meine Absicht ist nur, darauf aufmerksam zu machen, daß bey dem von ihm gewählten Verfahren die Absorbtion nicht ihrem ganzen Maße nach dem Wasser zuzuschreiben sey, und daß seine Versuche nicht für fähig gehalten werden können, das von ihm daraus gezogene Resultat zu begründen und uns darüber aufzuklären, wie die angegebenen Veränderungen der Gasarten durch das Wasser bewirkt werden; daß sie überhaupt aber einseitig sind. Es wäre doch wirklich ge-

gen alle Analogie, daß das Wasser z. B. zwey Gasarten die, wie das Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich chemisch entgegen gesetzt sind, sey es nun durch ihre ponderabeln Basen oder ihre belebende Principe, auf dieselbe Weise verändern sollte, ohne dabey verschiedene Qualitäten anzunehmen oder verschiedene Erscheinungen während der Veränderung zu zeigen. Es bringt der Wissenschaft keinen Gewinn, wenn man auf morschen Stützen ihr Gebäude auffährt, so daß nach Mühe und Arbeit das Gebilde in sich selbst zusammen fällt. Um sowohl über die Quantitäten der Absorbtion als die dadurch bewirkten Veränderungen etwas Bestimmteres auszumachen, würde man jene Versuche etwa auf folgende Art anstellen müssen: In einer pneumatischen Retorte würden bestimmte Mengen der reinsten Gasarten mit einer bestimmten Menge reinem gekochten Wasser geschüttelt und längere Zeit in Berührung gelassen; das Maß der Statt gefundenen Absorbtion durch das Gewicht hineingetretenen Quecksilbers bestimmt, das übrig gebliebene Gas durch mehreres hineingelassenes Quecksilber daraus verdrängt und seiner Beschaffenheit nach geprüft und nun der ganze Inhalt der Retorte in Verbindung mit dem Quecksilberapparat anhaltend gekocht, um zu sehen: ob sich aus dem Wasser dadurch wieder ein Gas entwickeln lasse, und von welcher Natur dieses sey, oder wenn dieses nicht geschähe, ob das Wasser besondere Qualitäten und welche angenommen habe. Es könnten sich bey dieser Verfahrungsart Schwierigkeiten finden, die zu heben seyn würden; es müßten mancherlei Gegenversuche angestellt werden, um die muthmaßliche Wirkung des Quecksilbers und andere Umstände in allen Fällen zu bestimmen; ich will aber hier nur [illegible]

meinen die Idee angeben, wie meiner Meynung nach Versuche anzustellen wären, aus denen man in Hinsicht auf den in Rede stehenden Gegenstand richtige Resultate ziehen könnte.

An sich haben die von Herrn Berger angestellten Versuche wenigstens den Werth, daß sie die unter den angegebenen Umständen Statt findende Absorbtion und Veränderung verschiedener auf bestimmten Wegen erhaltenen, jedoch nach gewöhnlicher Manier dargestellten, Gasarten als Thatsache neuerdings darthun und die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf diesen Gegenstand zurück leiten und zu neuen Versuchen auffordern können. Ich werde sie daher den Lesern gedrängt vorlegen.

Das Volum der geprüften Gasarten betrug gewöhnlich 10,261 Cub. Zoll; bey den längere Zeit dauernden Versuchen wurde der Barometer- und Thermometerstand berichtigt. Es wurde gekochtes und ungekochtes Rhonewasser (hatte dieses als solches keinen Einfluß?) angewandt und die Prüfung der rückständigen Gasarten geschah gewöhnlich vermittelst des Phosphors und bisweilen durch Salpetergas, wo es die Natur der zu prüfenden Gasarten erlaubte, sonst wurden die Reagentien angewandt, deren man sich in ähnlichen Fällen zu bedienen pflege.

A. Atmosphärische Luft.

1. 10,261 Cub. Zoll, welche 13 Monathe 7 Tage mit einer Fläche von 4,276 Quadratzoll Wasser in Berührung gestanden hatten, waren um 0,014 ihres ursprünglichen Volums vermindert. Die Analyse des Rückstandes vermittelst des langsamen und schnellen Verbrennens des Phosphors gab 0,15 Absorbtion an. Ein Maß davon mit gleich viel

Salpetergas während 5 Minuten in Berührung gelassen, gab 0,48 Absorbtion; dasselbe Salpetergas mit freyer Luft gab 0,53.

2. Ein gleiches Volum, welches 11 Monath und 10 Tage mit einer Fläche von 9,168 Quadratzoll Wasser in Berührung gestanden hatte, zeigte 0,135 Verminderung. Kalkwasser verminderte die rückständige Luft nicht; Phosphor absorbirte 0,02; sie löschte die Flamme einer Wachskerze aus.

3. Nach 50 mahligem Umfüllen desselben Gasvolums betrug seine Verminderung 0,039, die Absorbtion durch Phosphor 0,13; nach 100mahligem war sie = 0,086, die des Rückstandes durch Phosphor = 0,08; nach 200mahligem = 0,144, die durch Phosphor = 0,05; nach 400mahligem = 0,156, die durch Phosphor = 0,00.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß die Absorbtion bey einer größern Wasserfläche selbst in kürzerer Zeit viel ansehnlicher war; sie zeigen, daß die atmosphärische Luft nicht, wie Priestley glaubte, gleichförmig absorbirt werde, sondern daß das Wasser sie zersetze, um sich mit dem Sauerstoff allein zu verbinden. Dies ist besonders bey den Umfüllungsversuchen wahrzunehmen, wo die Absorbtion in abnehmender Progression, deren Absätze ungefähr um die Hälfte von einander abwichen, vermindert wurde, während die Anzahl der Umfüllungen Gegentheils um das Doppelte wuchs; der absorbirte Antheil aber, den Prüfungen mit Phosphor zu Folge, das Sauerstoffgas war.

Es scheint, daß die Luft sich bey der bloßen, lange Zeit dauernden Berührung mehr verschlimmere, als durch

das Umfüllen, selbst wenn die Absorbtion nicht so beträchtlich ist; wenigstens konnte man dies aus dem ersten Versuch, verglichen mit dem Resultat der 50mahligen Umfüllung, und dem zweiten verglichen mit dem der 200mahligen folgern. Endlich hat es den Anschein, daß in beyden Fällen die Verschlimmerung vollständig ist, oder der Phosphor das rückständige Gas nicht mehr vermindert, noch ehe die Absorbtion auf den fünften Theil seines ursprünglichen Volums gekommen ist, welches doch Statt finden müßte, wenn, wie alle genaue Versuche darzuthun scheinen, diese Menge Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft ist.

Mögte man daher annehmen, daß ein Theil des Sauerstoffs selbst sich durch seine lange Berührung mit dem Wasser vollständig verschlimmern könne, und dann nicht mehr von demselben absorbirt werde? Wie dem auch sey; wenn es gegründet ist, daß die Absorbtion der atmosphärischen Luft vermittelst einer Wahlanziehung vor sich gehe, so mußten Stickgas und Sauerstoffgas, auf gleiche Art behandelt, das eine nicht beträchtlich vermindert, das andere in bemerklicher Menge absorbirt werden, wie auch die folgenden Versuche darthun.

B. Sauerstoffgas.

1. In ein Gefäß, welches mit gekochtem Wasser, so eine Berührungsfläche von 2,520 Quadratzoll darbot gefüllt war und in einer mit eben solchem Wasser versehenen Glastasse stand, brachte ich Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd (durch Salpetersäure bereitet). Nach 60 Tagen betrug die Verminderung 0,340. Das Rückständige

Gas gab durch die Prüfung mit Salpetergas [2]) 0,85 Absorption, wogegen das angewandte Sauerstoffgas 1,50 zeigte.

2. Derselbe Versuch unter gleichen Umständen mit ungekochtem Wasser angestellt verminderte das Gas um 0,312, und die Analyse mit Salpetergas gab nachher 0,07 Absorbtion.

3. Dasselbe Volum von Sauerstoffgas wurde nach

30	mahliger	Umfüllung	vermindert	um 0,102
60	—	—	—	0,180
90	—	—	—	0,237
120	—	—	—	0,257 Das

Salpetergas zeigte in diesem Zeitpunkt 1,02 Absorbtion, statt 1,50 zu Anfange des Versuchs. Nach

150	—	—	—	0,[illegible]
240	—	—	—	0,415
420	—	—	—	0,500 Der

Rückstand gab jetzt 0,28 Absorbtion. Nach

820	—	—	—	[illegible]
1020	—	—	—	0,611 Das

Salpetergas zeigte nun 0,15 Absorbtion.

4. Ein ähnlicher Erfolg fand bey dem Umfüllen von Sauerstoffgas Statt, welches bey einer sehr hohen Temperatur aus schwarzem Braunsteinoxyd gezogen war. Nach dem es zuletzt 400 Mahl geschehen war, betrug die [illegible]

2) Es geschah immer durch fünf Minuten lange Berührung. [illegible]

minderung 0,455 und das rückständige Gas zeigte bey der Prüfung mit Phosphor 0,12 da es vor dem Versuch 0,75 gegeben hatte.

Diese Versuche beweisen die große Neigung des Sauerstoffgas, vom Wasser absorbirt zu werden, indem die Verminderung bey viel kleinern Berührungsflächen und in weit kürzerer Zeit viel größer war als bey der atmosphärischen Luft, so wie sie auch bey den Umfüllungen weit rascher vor sich gieng, als bey letzterer. Daß gekochtes Wasser etwas stärker wirken würde, ließ sich erwarten.

Aber in dem Maße, wie das Sauerstoffgas, durch Wasser vermindert wurde, nahm auch seine Fähigkeit ab, durch Phosphor und Salpetergas absorbirt zu werden und bei aufmerksamer Betrachtung des vierten Versuchs wird man finden, daß das Wasser wirklich die Eigenschaft zu haben scheint, die innere Beschaffenheit des Sauerstoffgas zu verändern, und es der weitern Absorbtion unfähig zu machen: denn sonst hätte, da das Gas im Anfange des Versuchs durch Phosphor um 0,75 vermindert wurde, es nach geschehener Absorbtion von 0,45 durch das Wasser vom Phosphor nun noch um 0,30 vermindert werden müssen, wogegen es nur um 0,12 geschahe.

C. Stickgas

Um diese Versuche mit denen über das Sauerstoffgas vergleichbar erhalten zu können, wurden sie in denselben Gefäßen angestellt und in dem Fall der bloßen Berührung mit dem Wasser gleiche Zeit durch fortgesetzt.

1. Ein bestimmtes Volum Stickgas, durch Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft erhalten, wurde über gekochtem Wasser um 0,067 vermindert.

2. Ueber ungekochtem betrug die Verminderung 0,050.

3. Die Verminderung betrug:

	in gekochtem Wasser	in ungekochtem
nach 30 mahliger Umfüllung	0,015	0,010
— 60 — —	0,015	0,010
— 90 — —	0,062	0,023

Das Stickgas ist demnach in Vergleich gegen das Sauerstoffgas wenig fähig, vom Wasser absorbirt zu werden; es verhält sich in Hinsicht dieser Fähigkeit zu demselben bey gekochtem Wasser = 1 : 0,074, bei ungekochtem = 1 : 6,240. Bei dem Umfüllen aber verhält sich die Absorbtion nach einer Mittelzahl nur = 1 : 10,304.

Auf der andern Seite aber ist der Unterschied in der Absorbtion, je nachdem das Wasser gekocht worden oder nicht, sehr beträchtlich; bei der bloßen Berührung verhält er sich = 1,340 : 1 und beim Umfüllen = 2,294 : 1.

Da man jedoch glauben könnte, daß das durch Verbrennen des Phosphors in eingeschlossener atmosphärischer Luft erhaltene Stickgas noch eine gewisse Menge Sauerstoffgas enthalte, und vielleicht auch eine kleine Menge Kohlensäure, so hielt ich es für dienlich, um zugleich die Versuche abzuändern, sie von Neuem mit Stickgas vorzunehmen, welches durch Schwefelverbindungen aus der atmosphärischen Luft dargestellt war. Ich habe daher seit verschiedenen Monathen jenes Stickgas, so wie auch Sauerstoffgas von bestimmter Reinheit unter gleichen Umständen in Gefäßen von verschiedener Größe mit Wasser zusammen-

mengebracht, und ich nehme mir vor, diese Versuche noch einige Jahre dauern zu lassen.

D. Salpetergas.

Das Salpetergas wurde aus Kupferspänen gezogen; die Salpetersäure war immer von derselben Stärke, und das Gas wurde nicht eher gesammelt, als bis in dem Apparat keine rothen Dämpfe mehr sichtbar waren. Um die Versuche vergleichbar zu haben, wurden sie in jeder Hinsicht unter denselben Umständen angestellt, wie die vorigen mit Stickgas.

1. In Berührung mit gekochtem Wasser war das Volum des Salpetergas um 0,762 vermindert. Der Rückstand verminderte sich durch Zusatz von atmosphärischer Luft nicht weiter.

2. Ueber ungekochtem Wasser betrug die Verminderung 0,750. Der Rückstand hatte keine eudiometrischen Eigenschaften mehr.

3. In einem andern Falle, wo bei einer gleichen Fläche von ungekochtem Wasser eine viel größere Menge Gas angewandt worden, betrug die Verminderung nach 8½ Monathen nur 0,543 und der Rückstand verminderte ein gleiches Volum atmosphärischer Luft um 0,42. Vor dem Versuch geschah letzteres um 0,54.

4. Dasselbe Volum Salpetergas wie in 1 und 2 verminderte sich in ungekochtem Wasser nach

30 mahligem	Umfüllen	um	0,247
60	—	—	0,393
90	—	—	0,403

120	—	—		0,503
150	—	—		0,610
420	—	—		0,623

5. In einer andern Reihe von Versuchen mit einem beträchtlichern Gas-Volum betrug die Absorbtion nach 50 Umfüllungen 0,325 und die des Rückstandes mit gleich viel atmosph. Luft 0,50

100	—	0,457	—	—	0,48
200	—	0,637	—	—	0,23. Ein Gefäß mit diesem Rückstande an der Luft geöffnet röthete sich etwas.
300	—	0,669	—	—	00,0. Das rückständige Gas hatte nun gar keinen Geruch nach Salpetergas und röthete sich gar nicht an der Luft.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß die Absorbtion des Salpetergas gegen die des Stickgas unter gleichen Umständen bey gekochtem Wasser sich verhalte = 11,373 : 1, bey ungekochtem = 15 : 1; gegen die des Sauerstoffgas bey ersterm = 2,241 : 1, bey letzterm = 2,403 : 1.

Bey dem Umfüllen verhält sich die Absorbtion des Salpetergas gegen die des Stickgas nach einem mittlern Verhältniß durch gekochtes Wasser = 13,863 : 1, durch ungekochtes = 22,215 : 1; gegen die des Sauerstoffgas durch letzteres = 1,432 : 1.

Endlich verhält sich die Absorbtion des Salpetergas durch gekochtes Wasser gegen die durch ungekochtes, bei der bloßen Berührung = 1,016 : 1, und beim Umfüllen = 1,014 : 1.

Diese Versuche zeigen auch, daß bey der Absorbtion eine Wahlanziehung thätig sey, und das Salpetergas nach und nach seine eudiometrische Eigenschaft gänzlich verliere, man möge nun durch Kochen von Luft befreytes oder ungekochtes Wasser anwenden. Dieser Umstand ist bemerkenswerth, weil, da bey den erstern Umfüllungen das Salpetergas vermindert wurde, ohne in seiner Natur, wenigstens nicht merklich, verändert zu werden, man glauben könnte, daß es sich in den folgenden, wo diese Veränderung deutlicher wurde, mit der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft verbinde, um Salpetersäure zu bilden. Der Gang dieser Absorbtion ist Anfangs äußerst schnell, wird aber bald nachher gehemmt; dies ist besonders bey Vergleichung des Absorbtions-Verhältnisses des Salpetergas mit dem des Stickgas und Sauerstoffgas am Ende immer mehr fortschreitender Umfüllungen zu bemerken. Man muß dies ohne Zweifel daher leiten, daß der mit dem Stickstoff zur Bildung des Salpetergas verbundene Sauerstoff damit nicht sehr fest vereinigt ist, so daß er leicht an das Wasser abgetreten wird, welches nach den obigen Versuchen eine große Anziehung zu demselben hat. Die letztern Antheile des Sauerstoffs, bleiben jedoch hartnäckig damit verbunden; auch sehen wir, (wenn wir das sähen! G.) daß eine sehr kleine Menge desselben hinreicht, um dem Salpetergas alle seine eudiometrischen Eigenschaften zu erhalten, so daß es, nachdem es um 0,325 seines ersten Volums vermindert worden, noch fast nichts davon verloren hatte, und sie noch sehr ausgezeichnet besaß, wie die Verminderung bis 0,637 gekommen war. (Also wenn ein Körper dasjenige, wodurch er ist, was er ist, auch großen Theils verliert,

kann er doch noch derselbige seyn! Diese Inconsequenz hätte Herrn Berger auffallen, und ihn zu Aufsuchung anderer Quellen für die beobachteten Erscheinungen veranlassen müssen. Ihm hätten in Hinsicht der Erscheinungen bey der Absorbtion des Salpetergas wohl Humboldt's Beobachtungen bekannt seyn sollen, welcher fand, daß dabey ein Theil Wasser zersetzt werde und sich Ammonium bilde (S. seine Versuche über die chemische Zerlegung des Luftkreises ꝛc Braunschweig b. Vieweg. S. 28. auch in Scherers Journal der Chemie Bd. 3. S. 151.) so wie Berthollet's, welcher bemerkte, daß die Menge des gebildeten Ammonium nur sehr geringe sey, daß aber dagegen das Wasser eine größere Menge salpetrige Säure enthalte, (S. Scherers Journal der Chemie Bd. 8. S. 77.) G.)

Außerdem scheint aber das Salpetergas auch noch absorbirt werden zu können, wiewohl sehr langsam, wenn es schon die Fähigkeit verloren hat, die atmosphärische Luft zu vermindern und in Stickgas übergangen ist, wie es denn im Vers. 1. bey Verlust seiner eudiometrischen Eigenschaft um 0,762 vermindert war, wogegen es in Vers. 5. ebenfalls dieselbe verloren hatte und doch nur um 0,609 vermindert worden. Dies läßt sich aus der dem Stickgas selbst zukommenden Eigenschaft, auf die Länge, wenn gleich in kleiner Menge absorbirt zu werden, erklären. Sehr merkwürdig ist es auch, daß sowohl bey der bloßen Berührung als bey dem Umsch...en der Unterschied in der Absorbtion sehr wenig beträchtlich ist, man möge sich des gekochten oder ungekochten Wassers bedienen, besonders wenn man ihn mit dem beym Stickgas vergleicht. Vielleicht rührt dies von dem Sauerstoff her, welcher physisch mit

dem Wasser verbunden ist, sich mit dem Salpetergas verbindet, sein Volum vermindert, und auf diese Weise das größere Absorbtions-Vermögen des gekochten Wassers kompensirt.

(Ich übergehe hier die ausführlichere Erzählung der mit kohlensaurem Gas angestellten Versuche. Das auf nassem Wege aus Kreide erhaltene ließ zuletzt 0,043 zurück die nicht weiter weder vom Wasser noch von Kalkwasser absorbirt, von Phosphor und Salpetergas aber vermindert wurden. [3]) Der Verfasser bediente sich auch eines auf trocknem Wege dargestellten aus der Mineralwässer-Fabricke des Bürger Paul, [4]) welches Wasserstoffgas enthält. Es würde von kaustischem Kali um 0,530 vermindert, und das rückständige Gas gab durch Phosphor noch eine Verminderung von 0,07 und durch Salpetergas von 0,20.

3) Man vergleiche hier Spallanzani's genaue Versuche, der, wie Göttling, diesen Rückstand als reines Salpeterstoffgas, das 0,015 betrug und dessen Ursprung er auch nicht auffinden konnte, fand, in: Ritters Darstellung der neuern Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors rc. 1. Stück S. 77—78. Am wahrscheinlichsten war es ihm, daß es in dem gebrauchten Kalkspath befindlich gewesen sey. Ist es aber auch gewiß Salpeterstoffgas? Könnte es vielleicht Kohlenoxydgas seyn? Ich finde keine bestimmte Angaben über die Entzündungsfähigkeit dieses Gas beym Zutritt von Sauerstoffgas. Göttling erwähnt zwar bey der Prüfung eines solchen Rückstandes, daß ein glimmender Holzspahn darin verlöschte; allein dieser Versuch scheint nicht in der Hinsicht angestellt zu seyn, ob es ein entzündliches, sondern ein das Verbrennen unterhaltendes Gas sey. Es wäre sehr zu wünschen daß Herr Ritter dieses Werk wieder aufnähme; er würde dann auch auf den in Rede stehenden Gegenstand geleitet werden und Licht über denselben verbreiten. G.

4) Man sehe Fourcroy über die künstlichen Mineralwässer des Bürger Paul in Scherers Allgm. der Chemie Bd. 5. S. 749. G.

Nachdem es in 9 Monathen und 18 Tagen durch Stehen über einer Fläche von 20 Quadratzollen Wasser auf 0,471 vermindert worden, so wurde ein Maß des rückständigen Gas vom Kalkwasser noch um 0,015 vermindert und hierauf durch Phosphor um 0,10 und von Salpetergas um 0,32. Dieses ungeachtet wurde die Flamme einer Wachskerze darin beständig ausgelöscht. Der Verfasser findet es schwierig, den Grund jenes durch Phosphor angezeigten vergrößerten Sauerstoffgehalts auszumitteln.)

E. Wasserstoffgas.

a. Auf nassem Wege durch Auflösung des Eisens in Schwefelsäure erhaltenes.

1. 10,261 Cubickzoll Wasserstoffgas, die 13 Monathe und 18 Tage durch in einem 46,239 Cubz. haltenden Kolben mit einer Wasserfläche von 13,020 Quadratzoll in Berührung gewesen waren, fanden sich dadurch um 0,539 ihres vorigen Volums vermindert. Das rückständige Gas löschte die Flamme einer Kerze aus und wurde weder durch schnelle noch langsame Verbrennung des Phosphors vermindert.

2. Dasselbe Volum war nach 9 Monathen und 11 Tagen durch Berührung mit einer Fläche von 9,631 Quadratzoll Wasser in einem Cylinder um 0,431 vermindert. Mit dem rückständigen Gas wurde eine kleine Phiole gefüllt, und durch Hineintauchen eines brennenden Schwefelfaden 6 Mahl eine Detonation bewirkt, die freylich sehr schwach und in den letztern Mahlen fast unmerklich war. Frisch bereitetes Salpetergas verminderte dies rückständige Gas, zu gleichen Theilen damit gemischt, um 0,04. Durch Phosphor wurde es nicht vermindert.

3. Dasselbe Volum frisch bereitetes, Wasserstoffgas wurde durch 200 mahliges Umfüllen um 0,277 vermindert, das rückständige Gas verpuffte; durch 300 — — — 0,345 vermindert, die Verpuffung war dumpfer; durch 500 — — — 0,426 vermindert, die Verpuffung war kaum vernehmlich durch 600 — — — 0,538 vermindert. Der Rückstand verlöschte jetzt die Flamme einer Wachskerze sogleich und wiederholt.

b. Auf trocknem Wege durch Zersetzung der Wasserdämpfe vermittelst Eisen erhaltenes.

1. Das erwähnte Volum 10 Monathe und 4 Tage durch mit einer Fläche von 14,625 Quadratzoll in Berührung gelassen wurde um 0,746 vermindert. Das rückständige Gas löschte vollständig und wiederholt die Flamme einer Kerze aus.

2. Nach Verlauf derselben Zeit war die Absorbtion in eine Glaskugel von 674,327 Cubickzoll, welche mit eben solchem Wasserstoff gefüllt worden = 0,192. Die Berührungsfläche mit dem Wasser hatte eine Progression von fünf bis zu 56¼ Quadratzoll gehabt. Das rückständige Gas war noch sehr brennbar; sein Volum wurde weder durch Salpetergas noch durch Phosphor vermindert.

3. Das gewöhnliche Volum dieses Wasserstoffgas wurde nach 200mahligem Umfüllen um 0,285 vermindert. Das rückständige Gas verpuffte aber sehr schwach; durch Phosphor wurde es nicht vermindert, Salpetergas aber bewirkte eine Absorbtion von 0,02. Diese Analysen wurden

2 Mahl mit demselben Erfolg wiederholt. Nach 300mahligem Umfüllen betrug die Verminderung 0,376. Der Rückstand verpuffte noch, aber so schwach, daß man ihn kaum diesen Nahmen geben kann; Phosphor verminderte ihn nicht, Salpetergas aber um 0,06. Nach 500mahliger Umfüllung betrug die Absorbtion 0,355 (555?). Die Flamme einer Kerze verlöschte in dem rückständigen Gas, Phosphor verminderte es um 0,04; Salpetergas um 0,10. Endlich wurde dasselbe Volum von Wasserstoffgas 1000 Mahl transvasirt. Die Absorbtion betrug 0,646. Das rückständige Gas wurde durch Phosphor nur um 0,01 vermindert, es löschte eine brennende Kerze aus. Alle diese Versuche, verbunden mit denen Priestley's und Delametherie's beweisen hinreichend, daß das Wasserstoffgas fähig sey vom Wasser absorbirt zu werden. Sie bestätigen auch, was wir schon oben gesehen haben, daß das Verhältniß der Absorbtion von der Größe der Oberfläche abhängig sey. Endlich zeigen sie klärlich, daß das Wasserstoffgas vom Wasser nach einer Wahlanziehung absorbirt werde; daß, nachdem es seine Brennbarkeit verloren hat, es bis auf einen gewissen Punkt und, so zu sagen, augenblicklich in den Zustand der gemeinen Luft versetzt werde, daß es aber bald nachher alle Charactere des Stickgas annehme und dann fortwährend in diesem Zustande bleibe. Hat man nicht das Recht hieraus zu schließen, daß das Wasserstoffgas keine einfache, elementarische, unzersetzbare Substanz sey, sondern daß es den Stickstoff zur Basis habe?

Dies sind die Versuche, welche der Verfasser anstellte; die Folgerungen welche er im Einzelnen, außer der oben aufgestellten allgemeinen, daraus zog. Was aus dem

absorbirten Theil der verschiedenen Gasarten geworden sey: davon erwähnt er nichts; welche die übrigen Bestandtheile derselben außer dem Azot seyen (das gasificirende Imponderable kann es nicht seyn), darüber sagt er nichts; was, wenn es Wasser ist, die Reduction dieses bewirkte, was das Bestimmende in den quantitativen Verhältnissen dieses reducirten Wassers zu dem gasificirten = dem rückständigen Stickgas war; das ist außer seinem Gesichtspunkt gewesen.

Uebersieht man alle seine Versuche, so mögte wohl nichts weiter übrig bleiben, als das Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, deren Absorbtion noch problematisch und in ihrer Veranlassung unerforscht ist. Daß es aber gerade diese sind, dies muß beym Rückblick auf andere Beobachtungen die ganze Aufmerksamkeit der Naturforscher erregen und alle, die sich in einer dazu günstigen Lage befinden, auffordern, diesen Gegenstand aufzuklären, wodurch sie sich mehr Verdienst erwerben werden, als durch so vieles Andere was jetzt gethan wird.

II. Ueber die Fehler eudiometrischer Untersuchungen vermittelst des Salpetergas. [5])

Man bedient sich in der pneumatischen Chemie vorzüglich des Fontanaschen Salpetergas-Eudiometers

5) Mémoire sur les défauts de l'eudiomètre à gas nitreux. Journal de Physique, de Chimie et d'histoire naturelle. Germinal XI. Tome LVI. Pag. 253 — 274

und des Giobertschen, nachher durch Spallanzani[6]) abgeänderten Phosphor-Eudiometers. Beyde haben ihre Lobredner, welche sich bemüheten ihre Vortheile ins Licht zu stellen; ich will mich aber hier mehr mit den wesentlichen Fehlern des Salpetergas-Eudiometers, im Gegensatz gegen das Phosphor-Eudiometer beschäftigen.

1. Vom Einfluß der Weite der Röhren.

Ich hatte öfters bemerkt, daß, wenn ich gleiche Mengen von atmosphärischer Luft und Salpetergas in Röhren von sehr ungleichem Durchmesser brachte, sich im Augenblick der Berührung eine beträchtliche und sogleich erfolgende Absorbtion in den weiten Röhren zeigte, welche in den engen weit weniger schnell vor sich gieng; und ich hielt es daher für angemessen, aus der Zahl der genauen eudiometrischen Prüfungen alle diejenigen zu verwerfen, welche in dieser Hinsicht nicht unter gleichen Umständen angestellt waren, bis ich Gelegenheit gehabt haben würde, mir über diesen Gegenstand Aufklärung zu verschaffen, zu welchem Behuf ich folgende Versuche anstellte.

a. Ich brachte gleiche Theile atmosphärische Luft und Salpetergas in Röhren von 226 und 3½ Linien Durchmesser, in denen also das Wasser dem Gas Flächen von 2,639, 0,196 und 0,066 Quadratzoll darbot. Nachdem die Gasarten 5 Minuten durch ohne Bewegung in Berührung gewesen waren fand sich die Absorbtion

6) Man sehe die oben angeführte Ritterische Schrift. G.

= 0,80
0,56 Unterschied = 0,24
0,5 — = 0,06

b. Dieselben Gasmengen wurden 24 Stunden durch in Berührung gelassen.

Weite der Röhren. Linien	Wasserfläche Quadratzoll	Größe der Absorbtion	Unterschiede in der Absorbtion
43	10,084	1,17	
22	2,639	1,05	0,12
18½	1,866	1,00	0,05
5	0,136	0,70	0,30
3½	0,066	0,68	0,02

Der Unterschied der Absorbtion für die Extreme der Ausdehnung der Wasserfläche beträgt demnach 0,49.

c. Die Zeit der Berührung dauerte 6 Tage; die gebrauchten Röhren hatten 226 und 3½ Linien im Durchmesser. Die Absorbtion in den beyden erstern Röhren betrug eben soviel, als vorhin nach 24 Stunden; in der dritten war ein Unterschied von nur 0,01.

Es folgt aus den erzählten Versuchen: 1. daß bey gleichen Räumen atmosphärischer Luft und Salpetergas die Absorbtionen verschieden sind, wenn der Durchmesser der Röhren, in denen man sie bewirkt, verschieden ist und daß sie in denen, wie schon Humboldt bemerkt hat, von weiterm Durchmesser größer sind.

2. Daß aber die Absorbtion nicht in dem Maße wachse wie die Oberflächen, weil dann mehr absorbirt werden müßte als man angewandt hat.

3. Daß die in den weitern Röhren erfolgende beträchtliche Absorbtion augenblicklich Statt finde und beynahe auf demselben Punkt stehen bleibe, wie lange der Versuch nachher auch noch dauern möge.

Man kann aus diesen Resultaten zwey Folgerungen in practischer Hinsicht ziehen: daß eine Röhre zum Salpetergas-Eudiometer ihrer ganzen Länge nach vollkommen kalibriert seyn müsse, und daß, wenn man in das Ganze der damit angestellten Prüfungen Gleichförmigkeit bringen wolle, welche ihnen bisher ganz gefehlt hat und die sie, wie es mir scheint, auch nie erlangen werden, es eine unerläßliche Bedingung sey, daß man allgemein Röhren von gleichem Durchmesser anwende. Dies ist aber beym Phosphor-Eudiometer keines Weges nöthig, weil, die Größe oder die Form eines mit atmosphärischer Luft gefüllten Gefäßes mag seyn, welche sie wolle, durch das langsame und schnelle Verbrennen des Phosphors darin immer der fünfte Theil des Volums absorbiret wird, woraus, wie mir scheint, schon ein großer Vortheil des Phosphor-Eudiometers vor dem Salpetergas-Eudiometer hervorgeht!

2. Verschiedene Quellen des Irrthums beym Salpetergas-Eudiometer.

Außer dem angezeigten Einfluß der verschiedenen Weite der Röhren giebt es noch mehrere andere Gründe, welche uns bestimmen müssen, sich des Phosphor-Eudiometers vorzugsweise vor dem Salpetergas-Eudiometer zu bedienen, z. B. die Veränderlichkeit in der Beschaffenheit des Sal-

petergas, die Verschiedenheit in der Absorbtion nach der verschiedenen Handhabung des Instruments ꝛc, wie von Humboldt dies auseinander gesetzt hat *).

Der Unbequemlichkeit, welche in der so großen Verschiedenheit der von verschiedenen Physikern angegebenen eudiometrischen Zahlen für den Grad der Reinheit der atmosphärischen Luft liegt, und welche hindert das Salpetergas-Eudiometer als ein allgemein vergleichbares Instrument zu gebrauchen, glaubte ich, da diese Verschiedenheit von dem Grade der Stärke, womit man die Röhre bewegt oder von der Art wie man sie vor oder nach dem Zusammenbringen der beyden Gasarten schüttelt, abzuhängen scheint, dadurch großen Theils abzuhelfen: daß ich ohne Schütteln die Berührung der beyden Gasarten immer einen gleichen Zeitraum hindurch Statt finden ließ. Um den Zeitpunkt auszufinden, um welchen es gut wäre, den Versuch zu beendigen, brachte ich in ein Eudiometer gleiche Theile atmosphärische Luft und Salpetergas und beobachtete den fortschreitenden Gang der Absorbtion:

Nach	1	Min.	war die	Absorbtion	= 0,45
	4	—	—	—	= 0,52
	5	—	—	—	= 0,53
	15	—	—	—	= 0,54
	30	—	—	—	= 0,55
	2	Stund.	—	—	= 0,56
	24	—	—	—	= idem.

*) In seiner Abhandlung: Versuche über das Salpetergas und seine Verbindungen mit dem Sauerstoff S. 1 — 55 der

Es folgt hieraus, daß nach Verlauf der fünften Minute die Absorbtion nur äußerß langsam erfolgte, indem sie in 2 Stunden nur um 0,03 zunahm; so daß, um das Verfahren zugleich gleichförmig und schnell zu machen, man die Absorbtionszeit auf 5 Minuten festsetzen könnte. Hing aber der Grad der Absorbtion, welcher nach Verlauf der zwey Stunden, wo sie nicht mehr zunahm, Statt fand, davon ab: daß kein Sauerstoff mehr in der hineingebrachten atmosphärischen Luft vorhanden war, oder daß das Salpetergas nicht hinreichte, um noch mehr davon zu absorbiren? Um dies auszumachen, brachte ich zu dem obigen Rückstande nach ein Maß Salpetergas hinzu; es fand aber keine weitere Absorbtion Statt. Es geht meiner Meynung nach daraus hervor, daß, wie schon Herr Tingry in Genf (Journ. de Physique etc. Mars 1798, P. 174) bemerkte gleiche Theile Salpetergas hinreichend sind und das Verfahren derjenigen, welche zwey Theile davon auf einen Theil atmosphärische Luft nehmen, nicht wohl gegründet zu seyn scheint.

Da ein Maß Salpetergas hinreichend war, um den Sauerstoff eines gleichen Maßes atmosphärischer Luft zu absorbiren; so war zu untersuchen, ob es nicht noch mehr aufnehmen könnte. Es wurden daher ein Maß Salpetergas und zwey Maße atmosphärische Luft in ein Eudiometer gebracht und folgende Absorbtion bemerkt:

Schrift: Versuche über die chemische Zerlegung des Luftkreises. Braunschweig, Vieweg 1799. Auch befindlich in Scherer's Journ. der Chemie Bd. 3. S. 88 — 106 und 165 — 173.

Nach 5 Min. . . 0,90
15 — . . 1,00
30 — . . 1,03 welche nach 45 Minuten wie nach 24 Stunden nicht weiter zunahm. Es scheint demnach, daß ein Maß Salpetergas eine größere Menge Sauerstoff absorbiren kann als in einem gleichen Maße atmosphärischer Luft, jedoch nicht soviel als in zweyen enthalten ist; denn nach dem erstern Versuche ist der Sauerstoff in 1,00 = 0,56 × 2 = 1,12. Der letzte Versuch gab aber nur 1,03; es ist also eine Differenz von 0,09. Ich war begierig, diese kleine Menge Sauerstoff aufzusuchen und setzte daher noch ein zweytes Maß Salpetergas zu. Nach 5 Minuten erfolgte eine Absorbtion von 0,04 und nach 24 Stunden war sie = 0,09. Es ist bemerkenswerth, wie sehr langsam die Absorbtion dieser letztern Menge Sauerstoff vor sich gieng. Möchte man annehmen, daß die letztern Portionen des Sauerstoffs schwerer absorbirt werden, und dazu eine größere Menge Salpetergas erfordern, und daß dies nach Berthollet's scharfsinnigen Untersuchungen über die Verwandschaft zu erklären sey? (Wie stimmt aber hiermit das Resultat des erstern Versuchs? G.)

Wenn man überlegt, daß ein Maß atmosphärischer Luft während fünf Minuten mit einer gleichen Menge Salpetergas in Berührung gehalten, sich um 0,53 vermindert, während der Phosphor nur 0,20 absorbirt, ohne daß der Rückstand fähig ist durch Salpetergas noch weiter vermindert zu werden: so wird man natürlich zu dem Glauben geleitet, daß diese Verminderung der atmosphärischen Luft nicht blos von dem darin befindlichen Sauerstoff herrühre,

von jedem angestellten Versuch 1,00. Es folgt hieraus, daß die Eisenauflösung sich nicht nur nicht mit allem Salpetergas verbunden hatte, sondern daß ungeachtet der zum Theil erfolgten Absorbtion das rückständige Gas in dem einen Fall noch stärker die atmosphärische Luft verminderte, als das der Eisenauflösung nicht ausgesetzt gewesene Gas.

In einem auf dieselbe Art mit einer neuen Auflösung wiederholten Versuch war die Absorbtion nach 12 Stunden in dem einen Eudiometer = 0,10 und in dem andern = 0,23 also stärker als das vorige Mahl.

2. Dieselben Versuche wurden mit einer Eisenauflösung angestellt, die concentrirter und gänzlich gesättigt war. Nach 24 Stunden betrug die Absorbtion in dem Eudiometer mit einem Maße jeder Gasart 0,35, in dem mit zwey 0,63. Der Rückstand verminderte sich mit atmosphärischer Luft um 0,57, während dasselbe nicht mit Eisenvitriol behandelte Salpetergas nur um 0,50 abnahm. Man sieht aus dem Erfolg dieses Versuchs, daß die Eisenvitriolauflösung mehr oder weniger Salpetergas absorbiren könne, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt ist, so wie daraus wieder das besondere Verhältniß des rückständigen Gas in Hinsicht seiner eudiometrischen Fähigkeit gegen gewöhnliches Salpetergas hervorgeht.

Die vorigen Versuche waren in der pneumatischen Wanne angestellt; die in den Eudiometern befindliche Eisenauflösung mußte daher wegen ihres größern specifischen Gewichts zuletzt ganz in das Wasser der Wanne herab sinken. Bey den folgenden stellte ich deshalb die Eudiometer, nachdem das Gas hineingeleitet war, in ein ebenfalls

mit der Eisenauflösung gefülltes Gefäß, oder versah selbst auch die Wanne mit dieser Auflösung.

3. Es wurden in drey mit gesättigter Eisenvitriolauflösung gefüllte Eudiometer, ein, zwey und vier Maße von einerlei Salpetergas gebracht. Die Absorbtion war in dem ersten nach 5 Minuten = 0,40, nach 24 Stunden = 0,80 welche auch nach 72 Stunden nicht weiter zugenommen hatte. Die im 2ten Eudiometer betrug nach Verlauf dieser Zeit 1,51 und die im 3ten 300. Die im 3ten Eudiometer rückständige Luft verminderte sich mit gleichviel atmosphärischer Luft gemischt um 0,50 und eine ganz gleiche Verminderung zeigte eben solches Salpetergas, welches nicht mit Eisenvitriolauflösung behandelt worden. Die Absorbtion war, wie man sieht, in den beiden letztern Eudiometern nicht ganz gleich, mit dem im erstern gewesen. Da die Absorbtion in diesem auch nach 48 Stunden nicht mehr zunahm, so scheint daraus zu folgern, daß kein der Absorbtion fähiges Salpetergas mehr vorhanden gewesen, wornach der beygemengte Stickgasgehalt = 0,20 zu sezzen und jener Rückstand ganz unfähig seyn müßte, als eudiometrisches Mittel zu wirken. Und doch sahen wir den Rückstand aus dem dritten Eudiometer, wo die Absorbtion nur um 0,050 kleiner gewesen war, die atmosphärische Luft eben so vermindern, wie unverändertes Salpetergas.

4. Es wurden mit der gesättigten Auflösung 5 Eudiometer gefüllt und in zwey davon, in jedes ein Maß, in die andern zwey, drey und vier Maß Salpetergas gebracht. In dem ersten Eudiometer betrug die Absorbtion nach 5 Minuten 0,45, nach 24 Stunden 0,92 und nach 6 Ta-

gen 094. In dem zweyten war sie nach Verlauf von 6 Tagen = 0,93. Die Rückstände aus diesen beyden Eudiometern = 0,13 brachte ich mit 1,00 atmosphärischer Luft zusammen nach 5 Minuten betrug das Volum nur 1,10; so daß also 0,03 absorbirt worden waren. In dem dritten Eudiometer war die Absorbtion nach 6 Tagen auf 1,30 gestiegen; im vierten auf 2,62. Die aus letztern rückständigen 0,38 verminderten sich auf den Zusatz von 1,00 atmosphärischer Luft um 0,28. Im fünften Eudiometer war die Absorbtion = 350. Die rückständigen 0,50 verminderten sich mit 1,00 atmosphärischer um 0,31.

Erwägt man, wie verschieden die Resultate der zur Bestimmung des dem Salpetergas beygemengten Stickgas unter 3 und 4 angestellten Versuche ausfielen, obgleich die Eisenvitriolauflösung und selbst das Gas in allen Fällen dieselben waren, so wird man sich von der, ich mögte sagen, Unmöglichkeit überzeugen, dieses Verhältniß selbst unter scheinbar gänzlich gleichen Umständen auszumitteln, so wie sich auch bey den letztern Versuchen wiederum zeigt, daß das rückständige Gas kein reines Stickgas sey.

5. Ich wünschte zu wissen, wie sich Sauerstoff und Stickstoff, die Bestandtheile des Salpetergas, im abgesonderten Zustande gegen die Eisenvitriolauflösung verhalten würden, und ließ daher in zwey damit gefüllte Eudiometer Sauerstoffgas, welches aus schwarzem Manganesoxyd und Stickgas, welches durch Verbrennen des Phosphors in eingeschlossener atmosphärischer Luft erhalten war, aufsteigen. Ich bemerkte aber selbst nach 24 Stunden weder eine Absorbtion noch eine Veränderung der Farbe der

Flüssigkeit; das Sauerstoffgas war auch durch die Berührung mit der Flüssigkeit nicht verändert worden, wie ich mich durch vergleichende eudiometrische Versuche überzeugte. Auch atmosphärische Luft und Salpetergas zeigten weder Absorbtion nach Farbenänderung in der Flüssigkeit, welche letztere auch das kohlensaure nicht bewirkte und dabey lange nicht so schnell absorbirt wurde wie das Salpetergas.

6. Es wurde ein 19 Linien weiter und acht Zoll hoher Cylinder mit gesätrigter Eisenvitriolauflösung gefüllt, 10,261 Cubzoll Salpetergas hineingebracht und der Cylinder dann in ein anderes mit jener Auflösung gefülltes Gefäß gestellt. Die Flüssigkeit veränderte sogleich die Farbe, wie gewöhnlich, jedoch die Absorbtion gieng weit langsamer vor sich, wie in deu Eudiometern und nach 3 Tagen betrug sie erst 0,2475 des Volums. Ein Maß des Rückstandes gab mit eben so viel atmosphärischer Luft eine Verminderung von 0,50. Wodurch es bewirkt wurde, daß in diesem Fall die Absorbtion weit weniger schnell und lange nicht so beträchtlich wie in den Eudiometern war, weiß ich wirklich nicht zu sagen, indessen zeigt sich auch hier, daß das Salpetergas nach Absorbtion von beynahe $\frac{3}{4}$ seines Volums die eudiometrische Eigenschaft fast ungeschwächt beybehalten hatte.

7. Unter denselben Umständen wurden 9,676 Zoll Salpetergas dem Versuch unterworfen. Die Absorbtion gieng nicht schneller vor sich, wie im vorigen Versuch; nach 7 Tagen war sie = 0,2340 des vorigen Volums. Das rückständige Gas verminderte sich mit atmosphärischer Luft um 0,05. Bey der nicht sehr abweichenden Größe der

Absorbtion in diesen beyden Versuchen muß die große Verschiedenheit in der eudiometrischen Beschaffenheit der Rückstände auffallen. Die einzige Vermuthung, die ich darüber aufstellen kann ist, daß, wenn das Salpetergas durch eine noch unbekannte Ursache eine Beschaffenheit angenommen hat, bey der es nicht fähig ist, schnell von der Auflösung absorbirt zu werden, es sich dann zu derselben relativ verhalte, ganz so wie es sich zum Wasser relativ beträgt, d. h. um so mehr seine eudiometrische Eigenschaft bey einer bestimmten Volumsverminderung verliert, je länger es damit in Berührung steht. Dies scheint der folgende Versuch zu bestätigen.

8. Bey Beobachtung desselben Verfahrens wurden 10,261 Cz. Salpetergas der Einwirkung der gesättigten Eisenauflösung ausgesetzt. Nach 10 Monathen betrug die Absorbtion, bey demselben Zustande der Atmosphäre gemessen, 0,6453 des vorigen Volums. Das rückständige Gas wurde durch Zusatz von atmosphärischer Luft nicht im mindesten verringert.

Folgende auf ein Mahl angestellte Versuche dienen aber gegentheils wieder zur Bestätigung der früher erzählten und beweisen, daß die Absorbtion des Salpetergas unter günstigen Umständen fast gänzlich Statt finde, ohne daß der Rückstand seine eudiometrische Fähigkeit verliert.

9. Ich ließ in einen mit gesättigter Eisenvitriolauflösung gefüllten und in ein damit versehenes Gefäß gestellten Kolben 10,261 Cz. Salpetergas treten, eben so viel in eine auf gleiche Art vorgerichtete Flasche, nachher ein

und zwey Maße desselben Gas in zwey Eudiometer. — Es fiel mir ein, den Kolben etwas zu schütteln, und sogleich gieng die Absorbtion unter meinen Augen mit solcher Schnelligkeit vor sich, daß ich genöthigt war, in das Sperrungsgefäß Eisenauflösung nachzufüllen. Die Absorbtion gieng solcher Gestalt bis auf einen halben Cz. und ohne Zweifel würde sie vollständig gewesen seyn, wenn nicht durch einen Zufall das Sperrungsgefäß zerbrochen worden wäre. Derselbe Fall trat bey den Eudiometern ein, jedoch hätte ich in dem erstern nach zwey Stunden eine Absorbtion = 0,80 bemerkt. In der Flasche gieng, obgleich sie nicht geschüttelt wurde, die Absorbtion sehr schnell vor sich und der Rückstand betrug zuletzt nur 0,701 Cz. oder 0,0683 des vorigen Volums. Er gab mit gleich viel atmosphärischer Luft eine Verminderung von 0,17.

Aus allen erzählten Versuchen glaube ich nun folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Das Salpetergas wird von den Auflösungen des schwefelsauren Eisens absorbirt. Die Absorbtion ist beträchtlicher und geht schneller vor sich, wenn das Wasser bis zur Sättigung schwefelsaures Eisen aufgenommen hat.

2. Die Absorbtion ist dem Salpetergas als solchem eigen, da sie bey seinen Bestandtheilen nicht Statt hat.

3. Es scheint schwer einzusehen zu seyn, wie diese Absorbtion vor sich geht. In den meisten Fällen scheint es einer gänzlichen Absorbtion fähig zu seyn, ohne daß eine Zersetzung vor sich geht, oder ein der Absorbtion unfähiger Rückstand bleibt; was glauben läßt, daß entweder das

Stickgas auch absorbirt werde, oder, was warhrscheinlicher ist, daß das erzeugte Salpetergas in gewissen Fällen rein und nicht mit Stickgas gemengt sey, weil es bis ans Ende seine eudiometrische Fähigkeit behält. Bisweilen aber lassen sich in dieser Hinsicht große Abweichungen wahrnehmen, das Gas wird sehr schwer absorbirt und der Rückstand ist nicht mehr eudiometrisch.

4. Wie aber auch diese Absorbtion vor sich gehe, so ist doch in keinem Falle dadurch auf eine sichere, und genaue Art die einer gegebenen Quantität Salpetergas beygemengte Menge Stickgas zu bestimmen, weil dabey so viele Abweichungen eintreten, unter Umständen die ganz gleich zu seyn scheinen, und der Vortheil, auf welchen Herr von Humboldt gerechnet hatte, das Salpetergas-Eudiometer genau und vergleichbar zu machen, geht ganz verloren; abgesehen davon, daß dies Verfahren sehr verwickelt ist und die Prüfung mit Salpetergas auch nicht überall anwendbar ist, z. B., wie Humboldt fand, nicht beym Sauerstoffgas und bey künstlichen Gasgemischen; anderer oben erwähnten Irthumsquellen nicht zu gedenken.

Alle diese Umstände finden nicht beym eudiometrischen Gebrauch des Phosphors Statt. Dieser ist eine Substanz, die sich immer gleich ist, die man stets vorräthig findet, und die nicht wie das Salpetergas jedes Mahl bereitet werden darf. Seine Anwendungsart ist weit weniger zusammengesetzt, und eben so geschwind, als die des Salpetergas, wenn man sich der schnellen Verbrennung bedient, die eben so gut ist als die langsame, und in deren Anwendung man sich leicht Uebung erwirbt. Und obgleich die Absorbtions-

Skale an dem Phosphor-Eudiometer kleiner ist als dem Salpetergas-Eudiometer, so lassen sich doch auch die kleinen Abweichungen daran genau und regelmäßig bemerken, wie ich mich mehrere Mahl davon überzeugt habe, indem ich aliquote Theile des Luftvolums des Eudiometer-Maßes analysirte, und die durch Beobachtung gefundene Absorbtion immer mit derjenigen übereinstimmend fand, welche durch Berechnung aus dem Resultat der Analyse des ganzen Maßes gezogen war.

III. Uebersicht mehrerer an verschiedenen Orten mit der atmosphärischen Luft angestellten eudiometrischen Prüfungen. [11])

Der Verfasser bemerkt, daß man über das Verhältniß der Bestandtheile der atmosphärischen Luft, so wie über die Modificationen, deren sie an verschiedenen Orten fähig seyn kann, noch verschiedener Meynung sey; daß aber mit Phosphor- und Schwefelverbindungen, als den

11) Summarische Darstellung des Exposé de plusieurs expériences eudiométriques, faites en differens lieux sur l'air atmosphérique in der Notice sur le degré d'élasticité de différentes couches d'air, avec quelques expériences eudiométriques sur la constitution de l'atmosphère en différens lieux. Journal de Physique etc. XI. Tom. LV. page 366—375.

genauesten Reagentien, an den verschiedensten Orten angestellte Versuche, z. B. von Cavendish in London und Kensington, von Spallanzani in Pavia und auf den Appenninen bey Modena, von Berthollet in Egypten und Paris, von Marti in Spanien, von Volta auf dem St. Gotthard und andern Orten, von Davy zu Bristol u. s. w. ohne Widerrede zu beweisen schienen, daß sie 0,20 bis 0,21 Sauerstoffgas enthalte, so wie letzteres Verhältniß Beddoes auch bey einer Luft fand, welche an der Küste von Guinea geschöpft worden. Auch er habe eine große Menge solcher Versuche, Theils in der Ebene von Genf, Theils auf den Gebirgen angestellt, wo er ein Jahr hindurch Alles Nöthige mit sich führte, um sie an Ort und Stelle selbst machen zu können. Dies geschah z. B. auf der ganzen Kette der secundären Gebirge, welche sich von Sallenche bis Annecy erstreckt, auf dem Jura, dem größten Theil der primitiven Gebirge des Thals Chamouny, im Thal Aoste, im Walliserlande ꝛc und überall erhielt er keine merkliche Abweichungen, sondern durch Phosphor und Schwefelverbindungen immer 0,20 bis 0,21 Sauerstoffgas. Nur beym Salpetergas fänden sich bedeutende Abweichungen über oder unter jenem Punkte, die jedoch in der Natur dieser Prüfungsart und nicht in der Luft ihren Grund hätten. Man hatte gemuthmaßt, daß die Luft auf den Gletschern reiner sey als an andern Orten in derselben Höhe; der Verfasser versichert aber keinen merklichen Unterschied gefunden zu haben, wie er mit den oben erwähnten Reagentien die Luft verschiedener Gletscher in dieser Rücksicht geprüft habe.

Es scheint ihm aus allen diesen Beobachtungen zu fol-

gen: 1) daß die Beschaffenheit der Atmosphäre in ihrer ganzen Ausdehnung gleich sey und 2) daß das Sauerstoffgas darin gut den fünften Theil betrage. Er frägt, mit Hinsicht auf Dalton's Verhandlungen, ob man die Gasarten, welche die Atmosphäre zusammensetzen, in derselben gemischt oder bloß gemengt annehmen müsse und macht die wenig eindringende Bemerkung, daß die atmosphärische Luft sich wohl in ersterm Zustande befinden mögte, weil von Humboldt gefunden habe, daß eine künstliche Zusammensetzung von Sauerstoffgas und Salpetergas, welche das erstere in kleinerm Verhältniß enthielt, als man es sonst aus der atmosphärischen Luft darstellen kann, dennoch mehr Salpetergas absorbirte als letztere.

Zuletzt rühmt der Verfasser noch die sehr gleichförmige und genaue Wirkungsweise der Schwefelverbindungen, die mit dem Phosphor ein fast gleiches Resultat geben, welches nach einer Menge von Versuchen im Durchschnitt = 0,21 ausfiel; er bemerkt, daß der Rückstand nach der Einwirkung der Schwefelverbindungen weder durch langsames noch schnelles Verbrennen des Phosphors, wohl aber durch Salpetergas um 0,03 bis 0,10 vermindert werde, daß jedoch letztere Verminderung nicht von einem Sauerstoffrückhalt, sondern von einer zum Theil erfolgten Zersetzung des Salpetergas, durch die Wirkung aus den Schwefelverbindungen in das Stickgas übergegangener Theile, herrühre. Er hat indessen zu dem, was Berthollet u. a. uns über diese Gegenstände gelehrt haben, nichts Eigenthümliches hinzugefügt.

20.

Beytrag zu den Verhandlungen über Blausäure,

vom Apotheker Rink in Treysa.

Winterl [1]) (in der Kunst die Blutlauge zu bereiten. Wien 1790) lehrt im ersten § dieses Werks aus Blut, Pottasche u. s. w. Blutlauge zu bereiten, und behauptet im §. 2: man erhalte aus diesem Gemenge, wenn man es verkohlte, ohne es zum Glühen kommen zu lassen, ein Salz, daß sich im Alcohol auflöse, und Eisenauflösung nicht niederschlage, sich also wesentlich von dem blausauren Kali un-

1) Indem man anfängt Winterl's Arbeiten eine größere Aufmerksamkeit zu schenken, kann ich nicht umhin, hier eine Bemerkung zu machen, welche seine Prolusionen betrifft. Es scheint mir, daß Manche den Sinn und die Absicht dieses Werks nicht ganz begriffen haben. Winterl will darinn ein System der Chemie geben. In so fern wir dieses noch nicht besitzen, verdient seine Bemühung wahrlich großen Dank und er muß, da ihm Talent zu jenem Unternehmen nicht abgesprochen worden ist, Entgegenkommen und Unterstützung dabey erwarten dürfen. Was den empirischen Theil seines Werks betrift, so muß er Theils im Geiste jenes Systems aufgefaßt werden, Theils darf man nicht glauben, dadurch, daß man seine Versuche und Beobachtungen zu irgend einem Theile nicht bestätigt findet, auch das System umstoßen und Winterl den Ruhm seiner Bemühung: die chemischen Erscheinungen in einem Princip zu verknüpfen, rauben zu können. G.

terscheide. Dieses Salz bestehet nach ihm aus Kali und einer eigenthümlichen Säure, die er Blutsäure nennt, und die sich durch Salzsäure in käsiger Gestalt aus diesem Salz absondern läßt. Da seit Entdeckung des Berlinerblaus so viele und große Chemiker sich mit Untersuchung des färbenden Bestandtheils in dem Berlinerblau beschäftigt haben, und keiner dieses besondern Salzes gedenkt, so war mir W. Behauptung nicht wenig auffallend. Einige Erscheinungen, die mir bey mehrmaliger Bereitung des blausauren Eisens vorgekommen waren, machten mich jedoch aufmerksam auf jene Behauptung, und veranlaßten mich einige Versuche anzustellen, die mich überzeugten, daß sich allerdings in der Blutlauge eine Substanz befinde, die sich wesentlich von dem blausauren Kali unterscheide. Diese Versuche sind freylich noch nicht dazu geeignet, Aufschluß über die Natur dieser Substanz zu geben, sie scheinen mir aber wichtig genug, um baldige Bekanntmachung zu verdienen, und alle Chemiker, die sich mit Untersuchung der Blausäure beschäftigen, darauf aufmerksam zu machen, und genauere Untersuchung dieser Substanz zu veranlassen.

Erster Versuch. Zwey Theile getrocknetes Blut, ein Theil Weinstein-Kali wurden gemischt, und in einem Tiegel verkohlet, und dann eine kurze Zeit geglühet. Die Masse wurde mit destillirtem Wasser ausgelaugt, und die Lauge zur Trockne eingedickt. Das Salz wurde, um es völlig auszutrocknen, einige Tage auf den Stubenofen gelegt, dann gepulvert und mit wasserfreyem Alkohol übergossen. Nach gelinder Digestion, hatte der Alkohol eine

blaßgelbe Farbe angenommen. Er wurde bis auf 2 Unzen Rückstand abdestillirt. Diese rückständige Flüssigkeit färbte Curcumepapier schwach braun. Eine sehr verdünnte Auflösung von salzsaurem Eisen wurde dadurch nicht niedergeschlagen, sondern sehr dunkelroth gefärbt. Diesen Eigenschaften nach, war es also Winterls blutsaure Pottasche. So weit mein Vorrath reichte, untersuchte ich das Verhalten derselben gegen einige Metallauflösungen, die ich gerade bey der Hand hatte. Vorher setzte ich jedoch einige Tropfen Salzsäure zu, um die Flüssigkeit neutral zu machen.

1. Ein Goldblättchen in Königswasser aufgelöst, und mit 1 Unze destillirten Wasser verdünnt, wurde durch 6 Tropfen jener Flüssigkeit, die ich um der Kürze Willen mit Winterl blutsaure Pottasche nennen will, sogleich blaßroth gefärbt. Nach einigen Stunden hatte sich ein schmutzigweißer Niederschlag gebildet, und die Flüssigkeit hatte ihre Farbe beynah völlig verloren.

2. 1 Gran Aetzsublimat, 1 Loth Wasser, 6 Tropfen blutsaure Pottasche. Die Auflösung blieb wasserhelle, ohne Niederschlag.

3. 1 Gran salpetersaures Quecksilber (kalt bereitet), 1 Loth Wasser, 6 Tropfen blutsaure Pottasche. Es entstand sogleich ein dunkelgrauer Niederschlag.

4. 1 Gran schwefelsaures Kupfer, 1 Loth Wasser, 5 Tropfen blutsaure Pottasche. Die Mischung bläuete sich, nahm aber eine grüne Farbe an.

5. Salpetersaures Kupfer wurde durch 6 Tropfen blutsaure Pottasche sogleich schön grün, nachher bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Flüssigkeit blieb grün.

6. Salzsaures Kupfer verhielt sich eben so.

7. Schwefelsaures Zink. Ein weißer Niederschlag, die Flüssigkeit ungefärbt.

8. 1 Gran grünes schwefelsaures Eisen, 1 Loth Wasser, 6 Tropfen blutsaure Pottasche. Die Flüssigkeit wurde sogleich sehr dunkelroth, ohne einen Niederschlag abzusondern.

9. Salzsaures Eisen verhielt sich eben so, die Farbe war noch dunkler.

10. Salpetersaures Kobalt wurde hellroth gefärbt, nach einigen Stunden war diese Farbe größten Theils wieder verschwunden; kein Niederschlag.

Das Verhalten dieser Substanz gegen Eisen- und Kupferauflösungen zeigt hinlänglich, daß sie von dem blausauren Kali verschieden ist, von welcher Art sie aber ist, darüber geben diese Versuche keine Auskunft. Um einigermaßen etwas Genaueres über die Natur dieser Substanz zu erfahren, stellte ich noch einen Versuch an.

Zweyter Versuch. 2 Unzen getrocknetes Blut, 2 Unzen Weinstein-Kali wurden gemischt und im Tiegel mit gelindem Glühen verkohlt. Die Masse wurde nun ausgelaugt, und die Lauge so weit abgedampft, daß das Salz sich anfing abzuscheiden. Der ohngefähr 2 Unzen betragenden Flüssigkeit wurden 2 Unzen Alkohol zugesetzt, und stark geschüttelt. Nachdem sich der Alkohol wieder abgesondert hatte, wurde die wässrige Lauge durch einen Scheidetrichter davon getrennt. Der Alkohol hatte die Eigenschaft, Eisenauflösung braunroth, Kupferauflösung grün zu färben, und veränderte die gelbe Farbe des Curcumepa-

piers in braun. Da ich dieses von überflüssigem Kali herleitete, so setzte ich etwas Salzsäure zu; diese bewirkte ein starkes Aufbrausen, und einen heftigen Geruch, den ich nicht genau beschreiben kann. Er hatte etwas Aehnlichkeit mit Schwefelwasserstoffgas, mehr aber mit sehr alten ranzigen bittern Mandeln. Ich setzte der Flüssigkeit so lange Salzsäure zu, bis sie Curcumepapier nicht mehr braun, und Lackmustinktur nicht roth färbte, und unterwarf sie nun bey gelindem Feuer der Destillation. Die durch die Fugen des Destillirgeräths entweichenden Dämpfe hatten den erwähnten Geruch, und waren sehr elastisch. Als die Flüssigkeit in der Retorte ungefähr zu $\frac{2}{3}$ übergegangen war, wechselte ich die Vorlage, und destillirte nun zur Trockne. Der trockne Rückstand wurde mit Alkohol übergossen, worin er sich zum Theil auflöste; der nicht aufgelöste Rest wurde noch einige Mahl mit Alkohol ausgewaschen. Er verhielt sich als salzsaures Kali. Das zuerst erhaltene Destillat war Alkohol, der den oben angeführten Geruch besaß, und vollkommen wie verdorbne bittre Mandeln schmeckte. Curcumepapier färbte er braun, und Eisenauflösung roth. Beyde letztere Eigenschaften besaß das zweyte wässrige Destillat in weit höhern Grade. Es wurde in einer Glasschale verdunstet, und ließ eine weiße Salzrinde zurück, die aufs neue in Wasser aufgelöst das Curcumepapier nicht mehr braun färbte. Der Verlust derselben hinderte weitere Versuche. — Die geistige Extraction des Rückstandes von der Destillation, enthielt nun Winterls blutsaure Pottasche aufgelöst. Sie färbte Curcumepapier etwas braun, und reagirte gegen Metallauflösungen völlig, wie oben angeführt worden, sowohl in dem Zustande, worin

sie

sie das Curcumepapier färbte, als auch, wenn sie durch eine Säure völlig neutralisirt war. Aus dem Rest suchte ich, nachdem ich ihn zur Trockne verdunstet, und aufs neue in Wasser aufgelöst hatte, durch Salzsäure die Blutsäure abzuscheiden. Die Flüssigkeit wurde auch dadurch getrübt, aber in so geringem Grade, daß ich diese Blutsäure, wie sie Winterl nennt, nicht abscheiden konnte, um sie besonders zu untersuchen.

Durch die Auflösbarkeit in Alkohol, durch die Eigenschaft, Eisenauflösung nicht blau niederzuschlagen, sondern nur roth zu färben, Kupfer aus seiner Auflösung in Schwefelsäure nicht braun zu fällen, sondern grün zu färben, unterscheidet sich diese Substanz von dem blausauren Kali. Nach Winterl macht die darin enthaltene Blutsäure einen Bestandtheil der Blausäure aus, die, wie er in seiner Abhandlung über die Blutlauge, und in seinen Prolusionen behauptet, aus Blutsäure und einer besondern Gasart besteht. In der angeführten Abhandlung lehrt er, die Blausäure in diese Bestandtheile zu zerlegen. Mangel an der nöthigen Menge dieser Substanz hinderte mich bis jetzt seine Versuche nachzuarbeiten, und seine Behauptungen zu prüfen. Sobald ich mir einen größern Vorrath davon werde verschafft haben, werde ich diese Untersuchungen vornehmen. Jetzt genügt es mir die Existenz dieser besondern Substanz gezeigt zu haben, um andere Chemiker darauf aufmerksam zu machen, und dieselben Untersuchungen zu veranlassen. — Wie Winterl behauptet, wird dieses Salz vorzüglich gebildet, wenn man Blut und Kali ohne Glühhitze verkohlt, doch ist alsdann dieses Salz mit Oehl verunreinigt. Fernere Versuche werden ausweisen.

welche die beste Methode ist, dieses Salz in Menge zu bereiten, und zeigen, ob es wirklich eine besondere Säure enthält, oder Modification eines andern schon bekannten Stoffes ist [a]).

a) Es ist hier der Ort, Herrn Bucholz's ähnliche Erfahrungen wiederhohlt in Erinnerung zu bringen (S. dessen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie. Hft. 1. S. 88 — 91.) Er destillirte von der aus 8 Unzen Berlinerblau mit 1½ Unzen kaustischem Kali bereiteten und bis auf 12 Unzen abgedampften, mit 9 Quentchen, durch zwey Mahl so viel Wasser verdünnter, Schwefelsäure versetzten Blutlauge ⅔ der Flüssigkeit ab, wobey sich Trotz den gut verwahrten Gefäßen der bekannte Geruch verbreitete. Gegen das Ende der Destillation wurde die Flüssigkeit milchweiß, und an den Seiten der Vorlage hatte sich etwas in Gestalt eines weißen Pulvers angesetzt, welches sich durch Umschütteln loß löste und die Trübigkeit der Flüssigkeit vermehrte. Letztere gab nach Zusatz von etwas Kali mit Eisenauflösung Berlinerblau. Durch fortgesetzte Destillation nach veränderter Vorlage wurde eine klare, noch stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit erhalten, welche aber nach Versetzung mit Kali das schwefel- und salzsaure Eisen weder blau fällte noch trübte, sondern sie dunkelorangeroth färbte. Die erstgedachte Flüssigkeit wurde nochmahls zum Theil überdestillirt, wobey sich ihre Trübung verlor. Die zurückgebliebene für sich abgezogene verhielt sich gegen Eisenauflösung eben so, wie die zuletzt gedachte. Die bey der zweyten Destillation zuerst übergegangene Flüssigkeit wurde mit 3 Quentchen reinem Kali versetzt, bey gelindem Feuer bis zum dritten Theil abgeraucht und mit zwey Unzen Alkohol versetzt. Es schlug sich aber dadurch kein blausaures Kali nieder. Der Alkohol wurde nun in einer Retorte wieder abgezogen. Der Rückstand fällte aber Eisenauflösungen nicht mehr blau, sondern färbte sie nur dunkelorangeroth. Auch in der im 1. Bd. S. 406 u. f. dieses Journals von Herrn Bucholz befindlichen Abhandlung, wo er selbst schon der hier angeführten Beobachtungen gedenkt, sind auch mehrere Bemerkungen enthalten, die sich auf diesen Gegenstand beziehen. G.

II. Correspondenz; Notizen.

1. Correspondenz.

Freyberg, den 20. April 1804.

— Ueber die Eigenschaften des einstweilen so genannten Schwefelalcohols habe ich seitdem mehrere Versuche angestellt, ohne jedoch schon mit Bestimmtheit die Grundmischung desselben angeben zu können. Die Verbrennung in Lebensluft scheint mir zwar das sicherste Mittel zu seyn; allein ohne ein vollkommen eingerichtetes Gasometer kann man kaum die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile richtig bestimmen. Wir besitzen hier im kurfürstlichen Laboratorio zwar ein Meyer'sches Gasometer, welches mir aber noch nicht Genüge leistet. Ich verbrannte den Schwefelalkohol in großen mit Sauerstoffgas gefüllten Flaschen, die mit ätzendem Kali gesperrt waren. Wie letzteres nachher in einem kleinen Entbindungsapparat mit Salzsäure übersetzt wurde, entwickelten sich über Quecksilber aus 60 Gran verbranntem Schwefelalkohol 4½ C. Zoll schweflichtsaures Gas. Die mit Salzsäure übersetzte Flüssigkeit gab mit salzsaurem Baryt einen Niederschlag, der nach 24 stündiger Trocknung bey 30°R. 210 Gran wog. Ich hielt ihn für schwefelsauren Baryt und dachte darnach das Verhältniß des Schwefels im Schwefelalkohol zu berechnen; jedoch prüfte ich ihn vorher noch mit concentrirter Salzsäure und fand, daß er sich beynahe ganz unter Entwicklung von schweflichter Säure darin auflöste. — Ich unternahm auch das Verbrennen des Schwefelalkohols über Barytwasser, erhielt aber, Trotz der angewandten großen

Menge Sauerstoffgas (400 C. Z. auf 60 Gran), immer nur schweflichtsauren Baryt. In dem im Barytwasser entstandenen Niederschlage, so wie in der rückständigen Luft konnte ich kaum eine Spur von Kohlensäure entdecken. Mir ist es daher sehr wahrscheinlich, daß der mit dem Schwefel verbundene Wasserstoff den Sauerstoff des Sauerstoffgas beym Verbrennen mit dem Schwefel theile, und auf diese Art schweflichte Säure und Wasser entstehe. Die Quantität des letztern, welches ich nur als einen Hauch an den Wänden der Flasche bemerkte, zu bestimmen, dazu fehlt mir eben ein genaues Gasometer. Ich hatte mir bey der Untersuchung dieses Gegenstandes folgende Fragen vorgelegt: 1) Ist das erhaltene Product gewasserstoffter Schwefel? oder 2) gekohlter Schwefel oder 3) kohlenwasserstoffter Schwefel oder 4) die völlig desoxydirte Grundlage der Schwefelsäure selbst, so daß unser Schwefel das Oxyd dieses Elements sey, wie die Kohle das Oxyd des Kohlenstoffs ist. Für letztere Meynung war ich unter andern auch dadurch gestimmt, daß sich beym Verbrennen in Sauerstoffgas immer nur schweflichte Säure bildete und beym Verbrennen in atmosphärischer Luft Schwefel selbst dargestellt wurde. Ich vermischte daher, um die Oxydation zu bewirken, Schwefelalkohol in verschiedenen Verhältnissen mit Schwefelsäure und auch mit oxygenirtsalzsaurem Gas, ohne jedoch den beabsichtigten Zweck, die Bildung des Schwefels, zu erreichen. Durch das Gas, wurde die sonst wasserhelle Flüssigkeit etwas gelb und dickflüssiger, durch die Schwefelsäure aber gar nicht geändert; ebenfalls nicht durch langes Stehen in Lebensluft. Eine bejahende Antwort auf die erste Frage bleibt also am wahrscheinlichsten. Jetzt noch einige Eigenschaften des Schwefelalkohols:

1) Er löst den Kämpher schnell auf und die Auflösung läßt sich mit Weingeist verbinden. Läßt man die Auflösung langsam aus einem Glase tröpfeln, so verdampft der Schwefelalkohol und der Kampher bleibt in langen Zapfen hängen. Mit Wasser vermischt sich die Auflösung nicht, wird auch nicht dadurch zerlegt.

2) Einige ätherische und alle fette Oele verbinden sich mit demselben, ohne einen Rückstand zu lassen. Berg

Deformes setzte sich bey fetten Oelen ein schwarzer kohliger Rückstand ab.

3) Die mehrsten Harze lösen sich, wie z. B. Mastix, völlig zu schnell trocknenden Firnissen auf; andere wie Kopal und auch das Cautschuck lösen sich nur zum Theil auf, erleiden aber eine merkliche Veränderung.

4) Aetzlauge, nach Klaproth bereitet, nimmt in einer Unze durch langes Stehen gegen 80 Gran auf, wird dunkel gelbbraun gefärbt und entwickelt auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoffgas in Menge.

5) Silber und Quecksilber laufen in der Flüssigkeit sogleich dunkelbraun an.

Als ich an einem heitern Märzmorgen bey einer Temperatur von — 10° R. eine dünne Glaskugel mit feinem Druckpapier umwand, sie mit Quecksilber halb füllte, und sodann die umhüllte Kugel mit Schwefelalkohol unter fleißigem Schwingen in der Luft benetzte, so war nach 7 Minuten das Quecksilber gefroren. Jetzt kennen wir nun zwey Körper, die sich auf unserer Erde vermöge ihrer Verhältnisse zur Wärme in verschiedenen Breiten verschieden zeigen: das Quecksilber ist nur fest an den Polen zu sehen und wird in wärmern Breiten flüssig; der Schwefelalkohol ist in letztern flüssig und wird in der Nähe des Aequators fast immer nur dampfförmig zu erhalten seyn.

Ich fand, daß die äußere Anwendung dieser Flüssigkeit, wenn man sich verbrannt hatte, schnelle gute Wirkung zeigte, und daß die Auflösung des Kamphers in Schwefelalkohol in einigen Minuten den Ohrenzwang stillte.

— Noch immer finden sich Chemiker, welche behaupten, es sey gegen die ersten Grundsätze der Chemie, Sauerstoff und Kohlenstoff zugleich im Roheisen anzunehmen, da sie, wären sie vorhanden, zu Kohlensäure zusammentreten müßten. Man bedenkt hierbey wohl nicht, daß im Roheisen nicht Kohlenstoff, sondern gekohltes Eisen enthalten ist. Letzteres hat nun, wie meine Versuche umständlich bewiesen haben, eine weit geringere Verwandtschaft gegen Sauerstoffgas, als Kohle und Eisen für sich; und so kann es sehr wohl seyn, daß dieses, im Hohofen erzeugte Product, fein mechanisch zer-

theilt, im schwach oxydirten Eisen schwimmend erstarrt. Wäre es dem Feuer länger ausgesetzt gewesen, so würde das gekohlte Eisen zerstört und es in Frischeisen umgeändert seyn. Ist das Roheisen stark oxydirt, dann nimmt es auch sehr wenig gekohltes Eisen auf, indem letzteres durch das Uebermaß von Sauerstoff in der schmelzenden Beschickung zerstört wird. — Andere meynen wieder, es sey nicht möglich, daß ein schon metallisch glänzendes Metall Sauerstoff enthalten könne. Gerade das Eisen beweist das Gegentheil; auch Kupfer kann übergar werden und enthält dann einige Procent Sauerstoff. Etwas oxydirtes Zink ist brüchig; völlig desoxydirtes dehnbar. Mehrere der neu entdeckten Metalle zeigen bey unvollkommener Desoxydation doch schon metallischen Strich und Glanz. Nächstens werde ich Versuche mittheilen, welche beweisen, daß einige Schwefelkiese (die verwitterbaren) Sauerstoff enthalten und andere nicht. Wir haben bisher zu oft uns bloß an die Extreme der Oxydation und Desoxydation gehalten, ohne die dazwischen befindlichen Stufen genauer zu betrachten.

— Eisenstein und Zinnerz in Verbindung zweckmäßig reducirt geben ein gewiß im gemeinen Leben brauchbares Metall. —

In den jetzigen hiesigen academischen Ferien beschäftigen mich verschiedene chemisch hüttenmännische Versuche: 1) Amalgamirversuche. Nach der Angabe des Herrn v. Trebra ist nun im hiesigen Laboratorio ein zweckmäßiges Amalgamirwerk zu Versuchen im Kleinen, welches durch ein Wasserrad getrieben wird, eingerichtet. Ich werde vorzüglich zu erforschen bemüht seyn, ob es möglich ist a. bloße Silbererze ohne kiesige Erze zu amalgamiren; b. Silbererze von jedem Gehalt zu amalgamiren; c. die Röstung zu ersparen. 2) Wird ein Condensator über dem Treibheerde angelegt, um das beym Treiben verflüchtigte Bley und Silber zum Theil wieder niederzuschlagen; auch wird meine im ersten Theil der Hüttenkunde aufgestellte Idee über die Benutzung desjenigen, was beym Verkohlen verloren geht, weiter bearbeitet. —

W. A. Lampadius.

2. Notizen.

1. Preisfrage.

Herr Dr. Grindel in Riga hat im 2. Bd. des russischen Jahrbuchs für die Pharmacie folgende Preisaufgabe gegeben: nähmlich

Die Bereitung der Phosphorsäure aus Knochen nach genauen Versuchen ausführlich und genau anzugeben, und folglich zu bestimmen:

1) Die relativen Mengen der gebrannten Knochen und der Schwefelsäure bey bestimmten specifischem Gewicht.
2) Die Menge des zur Ausscheidung der Kalkerde nöthigen kohlensauren Ammonium oder Alkohols.
3) Die relative Menge der auf diese Art ausgeschiedenen Kalkerde.
4) Ob die Phosphorsäure aus Knochen frey von Kalkerde dargestellt werden könne oder nicht.
5) Die Quantität der Phosphorsäure aus einer gewissen Menge gebrannter Knochen.
6) Vergleichende Versuche mit Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor zu machen, um auszumitteln, welche Methode die wohlfeilste sey.

Der Preis ist zehn Dukaten. Die Abhandlungen müssen vor dem 1. December 1804. unter Beobachtung der bey Preisbewerbungen üblichen Formalien an den Herrn Dr. Grindel in Riga eingesandt werden.

2. Bereitung des Bleyweißes im Großen.

Vom Apotheker Obbereiner zu Gefrees im Bayreuthischen.

Behufs einer chemischen Fabrikanstalt, beschäftige ich mich, seit einiger Zeit mit Versuchen über die Verbesserung der Zubereitung ein und anderer Präparate. Unter diesen wählte ich auch das Bleyweiß — ein Product das so häufig als äußerliches Arzneymittel und als Farbematerial gebraucht wird, dessen bisher übliche Fabrikation aber mir nicht allein zu umständlich sondern auch noch nicht vortheilhaft genug zu seyn schien. Ich versuchte daher dessen Darstellung auf mancherley Weise, und fand endlich, daß sich dieses Product am vortheilhaftesten auf folgende Art bereiten lasse.

Zubereitung. Eine beliebige Menge Bleyasche (oxydulirtes Bley) wird durch Hülfe gelinder Wärme in einer hinreichenden Quantität verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung filtrirt und hierauf mit reinem kohlensauren Kalk (geschlämmter Kreide) gefällt. Der Niederschlag stellt nun das schönste und reinste Bleyweiß dar, und die Flüssigkeit eine Verbindung von Salpetersäure mit Kalkerde. Hat man diese Verbindung durch Entfernung der Wäßrigkeit in einen concreten Zustand versetzt, so wird aus derselben durch roth kalcinirten Eisenvitriol die Salpetersäure abdestillirt, und aufs neue zur Bereitung des Bleyweißes auf obenangezeigte Art verwendet. Diese Arbeit läßt sich viele Mahl wiederholen, ohne daß man einen großen Verlust an Salpetersäure erleidet. Nur muß man bey der Fällung genau wissen, wie viel kohlensaurer Kalk erforderlich ist, um eine gegebene Menge salpetersaure Bleyauflösung zu zerlegen, damit der Niederschlag nicht etwa mit Kalk verunreinigt werde. Es läßt sich dieses leicht durch einen kleinen Versuch erforschen; wenn man nehmlich eine abgewogene Menge der zur Auflösung der Bleyasche bestimmten Salpetersäure mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die verbrauchte Quantität des letztern nach dem Gewicht bemerkt.

Die Vortheile dieses in gedrängter Kürze beschriebenen Verfahrens der Bleyweißbereitung werden dem Sachkundigen einleuchtend seyn.

3. Ueber den aus der Luft gefallenen Samen [1]).

Der Bürger Ventenat theilt in Annales de Chimie No. 145. T. 49. S. 108. die Nachricht mit, daß Gauvapiles mehrere dieser Samen gesäet und aus der Beschaffenheit ihrer Vegetation erkannt habe, daß sie einer Art des Geschlechts Lupinus angehörten. Wenn die Pflanzen würden geblüht haben, würde es sich zeigen, ob die Art schon bekannt oder eine neue sey.

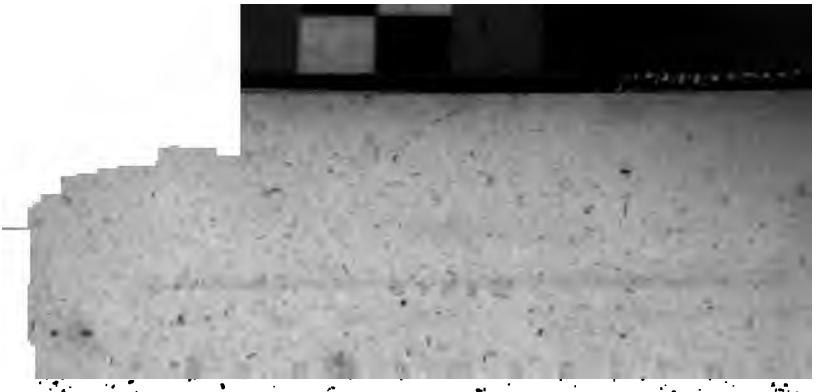
1) Vergl. dieses Journal Bd. 1. S. 228. und Bd. 2. S. 115.

Neues allgemeines Journal der Chemie.

Ersten Jahrganges

Eilftes Heft.

Zweyten Bandes fünftes Heft.



I. Abhandlungen.

20.

Verhandlungen, die Schrift des Hrn. Schnaubert: Untersuchung der Verwandtschaft der Metalloxyde zu den Säuren; nach einer Prüfung der neuen Berthollet'schen Theorie, betreffend [1]).

I.

Bericht über dieselbe, der Klasse für mathematische und physische Wissenschaften des Nationalinstitutes abgestattet vom Bürger Berthollet.

Uebersetzt [2]) von A. F. Gehlen.

Die Klasse hat mir aufgetragen, ihr einen mündlichen Bericht über ein von Herrn L. Schnaubert ihr vorge-

1) Ich habe geglaubt, eine mir schon früher mitgetheilte, dieses Werk betreffende Abhandlung zurück legen zu dürfen, da sie

2) Aus Annales de Chimie. Nivose XII. Nro. 145. T. 49. Page 1 — 20.

legtes teutsches Werk unter dem Titel: Untersuchung ꝛc. abzustatten. Ich bitte um Erlaubniß, über die mir gemachten Einwürfe und die Antworten, durch welche ich sie zu entkräften glaube, etwas ins Einzelne gehen zu dürfen.

Herr Schnaubert greift Anfangs die Versuche an, wodurch ich zu beweisen gesucht habe, daß diejenigen Gemische, welche man als durch die entschiedenste Wahlverwandtschaft bewirkt angesehen hat, bis auf einen gewissen Punkt von Substanzen zersetzt werden können, deren Wahlverwandtschaft für weniger stark gehalten wird; er spricht zuerst von der Zersetzung des schwefelsauren Baryts durch Kali. Ohne das Resultat des Versuches zu bestreiten, behauptet er, daß die Zersetzung der Kohlensäure zuzuschreiben sey, welche das selbst mit Alkohol bereitete Kali immer zurück behalte.

Als ich diese Bereitung beschrieb, war eine der Proben, deren ich mich zur Prüfung seiner Reinheit bediente, die: ob der kalische Alkohol oder das daraus hergestellte Kali auch die Auflösung des salzsauren Baryts niederschla-

nur zeigte, was bey Vergleichung von Herrn Schnauberts Schrift mit Bertholler's Werk leicht ins Auge fällt: daß Herr Schnaubert Berthollet's Theorie nicht ganz gefaßt habe, und daß seine Versuche unzulänglich und oft ungenau seyen, was um so mehr auffallen muß, da Herr Schnaubert eben dies Berthollet, oft auf eine etwas sonderbare Art, vorwirft. Der nachfolgende Aufsatz von Berthollet selbst und der durch ihn veranlaßte Gay-Lussac's werden hier ihre Stelle finden, indem der erstere das obige Urtheil kurz bestätigt, und beyde unsere Kenntnisse über die berührten Gegenstände auch positiv erweitern. G.

ge; welches, im Fall die Bereitung mit Sorgfalt vorgenommen war, nicht geschah. Nun aber kommt das Kali bey dieser Probe in denselben Fall, wie bey dem in Rede stehenden Versuch, und wenn es Kohlensäure enthielte, müßte hier wie dort ein Niederschlag von Baryt entstehen.

Enthielte das wohl bereitete Kali Kohlensäure, so müßten auch die mächtigern Säuren sie wahrnehmen lassen. Da man durch diese Proben aber keine bemerkt, so ist Herrn Schnauberts Annahme eine unbewiesene Voraussetzung, die er gerechtfertigt haben würde, wenn er bewiesen hätte, daß der durch Einwirkung des Kali zum Theil zersetzte schwefelsaure Baryt oder der unauflösliche Rückstand des Versuchs die Eigenschaft erlangt habe, mit Säuren aufzubrausen. Dies hat er aber nicht gethan.

Herr Schnaubert setzt hinzu, es sey eine nothwendige Folge meiner Theorie, daß das Kali einen Theil Kohlensäure zurück behalte. Es ist dies nicht das einzige Beyspiel einer falschen Auslegung, so ich anführen könnte; in seinem ganzen Werke schreibt er mir auch die Meynung zu, eine Substanz, auf die zwey andere durch ihre Verwandtschaft wirken, müßte immer sich unter ihnen theilen. Folgendes aber ist überblicklich meine Meynung, wie ich sie aufgestellt habe.

Ich behauptete, daß vermöge der Verwandtschaft allein die chemische Wirkung sich im Verhältniß der Quantität und der Sättigungscapacität jeder Substanz theile; ich untersuchte aber auch die Umstände, welche dieses Resultat in den Verbindungen, die sich trennen, abändern konnten; ich glaubte sie in der Cohäsionskraft gefunden zu haben,

in der Disposition zum flüssigen Zustande, in der Elasticität und zeigte, wie die Wirkung der Verwandtschaft durch eine dieser Ursachen oder mehrere zugleich nicht bloß modificirt, sondern selbst aufgehoben werden könnte. Im gegenwärtigen Falle muß das Kali, welches Kohlensäure enthält, sich in zwey Theile theilen; von denen der eine sich mit dem Alkohol verbindet, der andere durch die Kohlensäure zurückgehalten wird, die damit ein im Alkohol unauflösliches Carbonat bildet, welches entweder in fester Gestalt zurück bleibt oder in einer unter der alkoholischen Auflösung befindlichen, durch das in dem Gemenge enthaltene Wasser gebildeten, Flüssigkeit aufgelöst.

Um zu beweisen, daß diese Thatsachen der Vorstellung, die man sich von der Wahlverwandtschaft gebildet hatte, widersprächen, zeigte ich, daß die Salpetersäure den sauerkleesauren Kalk zum Theil zersetzen könne, und führte mehrere Beyspiele von ähnlichen Zersetzungen an. Auf folgende Art läßt sich nun H. Schnaubert über die Wirkung der Salpetersäure auf den kleesauren Kalk aus: „dieser Versuch dient zur Bestätigung der ältern Theorie „der Verwandtschaft, denn, wie bekannt, sollte der Regel „nach die Salpetersäure mit dem Kalk näher, als die „Sauerkleesäure verwandt seyn (den Fall ausgenommen, den „ich unten erwähnen werde), daher mußte die Zersetzung „des sauerkleesauren Kalks im Verhältniß der Auflösung „desselben geschehen."

Als ich die Verwandtschaftstheorie der Untersuchung unterwarf, zeigte ich ausdrücklich an, daß ich sie so ansähe, wie sie von Bergmann vorgetragen worden, weil er der

erste war, der ihr das Unbestimmte nahm, womit man sich bis dahin begnügt hatte und ein zusammenhängendes System bildete, welches sich auf die verschiedenen Erscheinungen anwenden ließ, die von der Verwandtschaft herzuleiten sind, und dann, weil die berühmtesten Chemiker, die sich seitdem mit der Verwandtschaftstheorie beschäftigten, Bergmann's Lehre zum Grunde gelegt haben.

Herr S. hätte daher untersuchen müssen, ob die von mir erzählte Thatsache den Bergmannschen Verwandtschaftstafeln, von denen ich voraussetzte, daß sie dem Leser gegenwärtig seyn würden, entgegengesetzt sey. Ich urtheilte im Wesentlichen wie folget: Nach Bergmann giebt es Wahlverwandtschaft, d. h. eine Substanz treibt die andere aus ihrer Verbindung, Kraft einer größern Verwandtschaft, und unabhängig von den Mengen, die in Thätigkeit sind; Kalk hat mehr Verwandtschaft zur Kleesäure als zur Salpetersäure, denn in der 30. Columne seiner Verwandtschaftstafel nimmt die Kleesäure, die erste Stelle ein und die Salpetersäure die neunte. Nun zeigt aber der von mir angeführte Versuch, daß die Salpetersäure dem kleesauren Kalk, Kalk entziehen könne; es giebt demnach keine Wahlverwandtschaft in Bergmanns Sinn, oder eine Verwandtschaft, die unabhängig von den wirkenden Quantitäten wäre. Was ich vom kleesauren Kalk gesagt habe, gilt auch von den übrigen Beyspielen, welche ich anführte und über die Herr S. dieselbe Bemerkung macht.

Man könnte diese beyden Meynungen, als für die Theorie unbedeutende Nüancen ansehen; wirklich scheinen sie

auch in ihrem Ursprunge sehr nahe zu seyn, weichen aber sehr von einander ab, wenn man sie auf Niederschlagungen, auf die Erscheinungen zusammengesetzter Verwandtschaften, und auf Messung der Stärke der Verwandtschaften anwendet.

Ich sagte in meiner Abhandlung (3. Absch.), daß, wenn man concentrirte Salzsäure in einen durch Quecksilber gesperrten Luftraum bringe, eine Ausdehnung des Luftvolums bemerkt werde, die wieder verschwinde, wenn die Luft mit reinem Wasser in Berührung gebracht wird (es ist dienlich zu bemerken, daß der Versuch zu Cairo in einer Temperatur von beynahe 30° R. angestellt würde). Herr S. sagt, daß ich in einen großen Irrthum gefallen sey („Berthollet irrt sehr") und daß die Salzsäure in diesem Fall zu oxygenirter werde, wobey er Hermbstädt und Pelletier anführt, die schon lange diese Oxygenation bewiesen hätten.

Was Hermbstädt hierüber geschrieben hat, ist mir unbekannt; in Hinsicht auf Pelletier aber ist leicht einzusehen, daß dieser geschickte Chemiker nur noch unvollkommene Begriffe über die Eigenschaften der oxygenirten Salzsäure hatte, wie er seine Abhandlung über diese Säure bekannt machte, worin er behauptet, daß die weißen Dämpfe, welche die Salzsäure an der Luft verbreitet, von oxygenirter Salzsäure herrühren, die durch Berührung mit der Luft gebildet werde. Die Chemiker sind fast ohne Ausnahme darin einverstanden, daß unter gewöhnlichen Umständen die Salzsäure sich nicht mit Sauerstoff verbinde, wenn dieser in gasförmigem Zustande ist; indessen habe ich

Gay-Lussac gebeten, aufs Neue zu untersuchen, was vorgeht wenn man Salzsäure mit Sauerstoffgas über Quecksilber in Berührung bringt. Er fand, daß, wenn man ein Gemisch von salzsaurem Gas und Sauerstoffgas mache, sich salzsaures Quecksilber bilde; bringe man aber flüssige Salzsäure mit Sauerstoffgas über Quecksilber in Berührung, so laufe die Oberfläche des Quecksilbers nicht an und es bilde sich selbst nach mehreren Tagen keine oxygenirte Salzsäure. Ich bin demnach in keinen großen Irrthum gefallen, denn eben dies zeigte mein Versuch.

Herr S. verbreitet sich weitläufig über die zum Theil erfolgende Zersetzung des schwefelsauren Kali durch Salpetersäure, die Bergmann sinnreich erklärte, um diese Thatsache seiner Verwandtschaftstheorie anzupassen. Ich müßte mich in langweiliges Detail einlassen, um auf die Raisonnemens des Herrn S. zu antworten: ich will bloß bemerken, daß ich kein Wort von dem, was er mir hier unterlegt, gesagt habe. Ich schränkte mich darauf ein, zu beweisen, daß Bergmann keinen Grund zu der Behauptung, die seine Erklärung erforderte, hatte, daß nähmlich die Säure, welche zur Bildung des sauren schwefelsauren Kali überflüssig ist, gar keine chemische Wirkung ausübe. Ich habe seitdem gezeigt (Essai de statique chimique. Sect. V. Tom. I.), wie betrüglich die andere Voraussetzung sey, auf die Bergmann seine Erklärung gründete, nähmlich die von zwey festen Sättigungspunkten zwischen Schwefelsäure und Kali [3]).

3) Berthollet fand, daß das saure schwefelsaure Kali verschiedene Portionen aufnehmen könne, von der geringsten an bis zu derjenigen, wo die immer größer werdende Auflöslichkeit

Ich suchte fest zu stellen, daß bey der Mischung salziger Substanzen, welche ihre Basis wechseln, diejenigen dieser Basen, welche unauflösliche Verbindungen bilden könnten, sich auf die Säuren würfen, welche zu solchen Verbindungen fähig wären, während diejenigen, welche mit andern Säuren auflösliche hervorbringen könnten, aufgelöst bleiben, ohne daß gewöhnlich im Sättigungspunkte eine Aenderung erfolgte. Auf dieses einfache Princip gründete ich die Erklärung von einem Wechsel der Unterlagen, den man einem Uebergewicht der zersetzenden Verwandtschaft über die ruhende zuschrieb, indem man jeder Verwandt-

---

ihm nicht mehr verstattet, aus der Flüssigkeit, in der es sich befinden soll, herauszukrystallisiren. Er löste saures schwefelsaures Kali in Wasser auf und ließ es nach hinlänglicher Verdunstung krystallisiren. Die entstandenen Krystallen, waren etwas weniger auflöslich als die zum Versuch angewandten, die übriggebliebene Lauge gab aufs Neue Krystalle, welche saurer und auflöslicher waren. Die Krystallisationen wurden noch mehrere Mahle wiederholt und bey jeder geschah eine neue Theilung der Säure: das zuerst anschießende Salz hatte etwas weniger Säure, als dasjenige, aus dessen Auflösung es erhalten wurde, das aufgelöst verbliebene hingegen gab ein Salz mit größerm Säuregehalt. Durch diese mit dem erstern Anschuß mehrmahls wiederholte Operation schoß zuletzt vollkommen neutrales schwefelsaures Kali an. Die Mittelstufen zwischen diesem und dem angewandten sauren schwefelsauren Kali hängen von den Umständen bey jeder Krystallisation ab. Die Säureverhältnisse der verschiedenen in vier Operationen zuerst angeschossenen Krystallisate zeigten sich bey einer vergleichenden Untersuchung durch Zerlegung gleicher Mengen derselben mit essigsaurem Blei folgender Maßen: das zur Neutralität zurückgebrachte schwefelsaure Kali gab einen Niederschlag von 30,2; das ihm vorhergehende Krystallisat 32,4, das dritte in dieser Ordnung 33,3 und das vierte beynahe 35.

schaft einen unveränderlichen Zahlenwerth beylegte. Ich begreife nicht, wie Herr S. mir Thatsachen entgegenstellen kann, die meiner Meynung vollkommen entsprechen: so setzte er eine gewisse Menge salzsaures Natrum zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupfers, und fügte darauf zu dieser Mischung Alkohol, es entstand ein Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit, welche die Farbe der Auflösung behalten hatte, zeigte mit Barytauflösung nur schwache Spuren von Schwefelsäure. Ein ähnlicher Versuch mit schwefelsaurem Zink, zeigte ihm dasselbe Resultat. Meine Erklärung angenommen, so sind schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Zink und schwefelsaures Natrum im Alkohol unauflöslich, aber das salzsaure Kupfer und Zink hingegen sind es. Es mußte demnach salzsaures Zink und Kupfer mit dem Alkohol in Auflösung bleiben und schwefelsaures Natrum niederfallen.

Im Verlauf seines Werks setzt mir Herr S. mehrere Thatsachen entgegen, die von der Wirkung der Metalloxyde hergenommen sind. Er will ihre respective Verwandtschaft zu den Säuren bald durch ihre wechselseitige Niederschlagung, bald durch den Niederschlag den ein Alkali in gemischten Auflösungen bewirkt, bestimmen und hat hierauf eine Verwandtschaftstafel gebaut. Bey allen diesen Versuchen, hat er aber die unauflöslichen Salze vernachläßigt, welche mehrere Alkalien bilden können; er hat die dadurch bewirkten Niederschläge als reine Oxyde angesehen, oder wenigstens als solche, die keine Säure an sich behalten, die man ihnen nicht durch Auswaschen mit Wasser nehmen konnte. Er sieht einen Niederschlag durch Ammo-

nium oder durch kaustisches oder kohlensaures Kali als Dinge von ähnlicher Beschaffenheit an, so daß der Niederschlag aus ätzendem salzsauren Quecksilber, er sey durch Ammonium oder durch Kali bewirkt, seiner Meynung nach eins seyn müßte; er treibt die Unaufmerksamkeit in dieser Hinsicht so weit, daß er auf die Verbindung des Ammonium mit dem Goldoxyd gar keine Rücksicht nimmt, wie dies doch schon Bergmann will, wenn man desselben sich zur Niederschlagung irgend einer Auflösung dieses Metalls bedient.

Die Erscheinungen, welche die metallischen Niederschläge darbieten, erfordern wahrlich tiefer eindringende Untersuchungen; man muß dabey die Wirkungen so vieler entgegengesetzter Kräfte auseinander setzen, daß es vielleicht unmöglich ist, allen Beobachtungen zu genügen, wiewohl es auch eine hinreichend große Anzahl fester Thatsachen giebt, um ohne Dunkelheit darin den Ausdruck allgemeiner Gesetze, denen die andern Verbindungen unterworfen sind, zu finden, wenn man dabey auf den Zustand der Oxydation besondere Rücksicht nimmt.

Ich will eine der von Herrn S. mir entgegen gesetzten Thatsachen auswählen, um zu zeigen, daß sie, weit entfernt meiner Meynung zu widersprechen, vielmehr genugthuend erklärt werden kann, indem man die von mir in der Abhandlung über die Verwandtschaften und dem Essai de statique chimique angewandte Methode befolgt. Dies wird zugleich hinreichen, um eine Vorstellung von der Nachläßigkeit in der Analyse zu geben, die sich in allen übrigen Thatsachen findet, deren er sich Theils zur Be-

streitung meiner Meynung, Theils zur Feststellung der seinigen bedient.

Herr S. mengte Kupferoxyd mit schwefelsaurem Zink, ließ das Gemisch einige Zeit sieden und brachte es nachher auf ein Filtrum. Die filtrirte Flüssigkeit zeigte ihm keine Spur von Kupfer. Um klar zu bestimmen, was hier vorgeht, kehre man den Versuch um und lasse schwefelsaures Kupfer mit Zinkoxyd kochen; man erhält dann einen blauen Niederschlag von der Beschaffenheit desjenigen, den man Kupferhydrat genannt hat, welcher, alles Auswaschens ungeachtet, eine gewisse Quantität Schwefelsäure zurückbehält (wie dies in der im Essai de statique chimique mitgetheilen Note T. II. p. 467., wo mehrere Analysen von ähnlichen Niederschlägen vorkommen, gezeigt worden).

Untersucht man das schwefelsaure Zink und Kupfer mit Papieren, welche auf Säure reagiren, so findet man, daß das erstere nur ein geringes Uebermaß davon besitzt, welches beym letztern aber weit beträchtlicher ist. Schlägt man die Auflösungen dieser beyden Salze nieder, so bemerkt man, daß das Verhältniß der Säure in beyden dasselbe bleibt bis die Niederschlagung vollständig ist, wie dies an eben gedachtem Orte S. 461. gezeigt worden. Was muß demnach hier geschehen? Der Ueberschuß von Säure des schwefelsauren Kupfers muß auf das Zinkoxyd wirken, dieses muß sich auflösen, indem es ein geringeres Säureverhältniß bedarf, und eben dadurch das unauflöslich gewordene schwefelsaure Kupfer mit einem Theil Säure niederfallen. Die Verhältnisse der Säure, welche in beyden Verbindungen, wovon die eine unauflöslich, die andere

auflöslich ist, bleiben, hängen nicht allein von der respectiven Auflöslichkeit und Unauflöslichkeit ab, sondern auch von der Verschiedenheit der Verwandtschaft der beyden Oxyde, eine Verschiedenheit, die noch nicht bestimmt ist.

Es scheint demnach, daß das Zinkoxyd hier nicht anders wirkt als die Alkalien auf solche Substanzen, die nur mit einem Ueberschuß von Säure auflösliche Verbindungen darstellen. Dies wird dadurch bestätigt, daß auch der Alaun auf gleiche Art zersetzt wird, wie das schwefelsaure Kupfer.

Das Bleyoxyd zersetzt ebenfalls durch hinlänglich langes Kochen, das schwefelsaure Kupfer und bildet Producte, die von den ihm eigenen Dispositionen abhängen; es tritt mit dem Uebermaß der Säure in ein unauflösliches Salz zusammen, das Kupferoxyd bildet ebenfalls eins und Nichts bleibt aufgelöst. Diese Niederschlagung scheint derjenigen analog zu seyn, welche der Kalk in einem sauren phosphorsauren Salze bilden würde, welches entweder den Kalk selbst oder ein anderes zur unauflöslichen Verbindung fähiges Alkali zur Basis hat.

Die Versuche, welche der Bürger Gay-Lussac mittheilen wird, werden viel Licht über die Ursache der wechselseitigen Niederschlagung der Oxyde und über die Ordnung, in welcher sie durch die Alkalien bewirkt wird, verbreiten und zu Resultaten führen, welche für die chemische Analyse und für die Ausübung einiger Künste interessant sind.

II.

Bemerkungen über die wechselseitige Niederschlagung der Metalloxyde.

Von J. L. Gay-Lussac.

Uebersetzt *) von A. F. Gehlen.

Wenn unsere Kenntnisse von den wechselseitigen Niederschlagungen der Metalle nur noch so geringfügig sind, so muß die Ursache davon bloß in der Verwicklung der Resultate gesucht werden, die sie darbieten. Es bedarf nur wenig Nachdenken um einzusehen, daß die Oxydation, die Verwandtschaft, die wechselseitige Einwirkung der Oxyde auf einander, ihre Eigenschaft, ungleich die Säuren zu neutralisiren, eben so viele Ursachen sind, welche auf die Erscheinungen Einfluß haben. Die Ordnung zu kennen, in welcher sich die Oxyde aus ihren Auflösungen niederschlagen, würde jedoch sehr nützlich seyn: die chemischen Analysen, und besonders die Reinigung der Metallsalze könnten dadurch sehr erleichtert werden. In dieser Absicht eben habe ich einige Versuche angestellt, und wenn sie noch nicht zahlreich genug sind, daß sie mich hätten zur Unterscheidung des Einflusses aller Ursachen führen können, so werden sie doch den einiger kennen lehren und dazu dienen, die Aufmerksamkeit auf einen Gegenstand zu lenken, der noch sehr dunkel und sehr verwickelt ist.

*) Aus der am vorhin gedachten Orte Seite 21 — 35 befindlichen Abhandlung.

Ich werde mit Darlegung der erhaltenen Resultate den Anfang machen und nachher die Ursachen derselben zu entwickeln suchen.

Ich nahm eine Auflösung des grünen salzsauren Eisens, setzte etwas rothes salzsaures Eisen und dann Kali hinzu, letzteres in wenigstens hinreichender Menge, um alles rothe Eisenmuriat besonders zu zersetzen. Die ersten Portionen Kali, ließen nach dem Umrühren einen Niederschlag von sehr oxydirtem Eisen ohne Beymischung von schwarzem Oxyd, wie aber immer mehr Kali zugesetzt wurde, bestand der Niederschlag zuletzt aus beyden Oxyden. Die hierauf filtrirte Flüssigkeit war vollkommen klar, sie gab mit blausauren Salzen keinen blauen, mit Galläpfelsäure keinen schwarzen Niederschlag zum Beweise, daß alles stark oxydirte Eisen herausgeschlagen sey. Wurde der Versuch umgekehrt, oder etwas grünes Eisenmuriat zu viel rothem gesetzt und dann durch Kali niedergeschlagen, so hielt sich das schwarze Oxyd bis zuletzt aufgelöst und wurde nicht eher gefällt bis alles rothe herausgeschlagen war. Es folgt hieraus, daß das schwarze Oxyd das rothe niederschlage, und daß es leicht sey, grüne Eisenauflösungen ohne rothes Oxyd zu erhalten.

In eine Auflösung des schwefelsauren Zinks, wie es im Handel vorkommt, das, wie bekannt viel Eisen enthält, that ich etwas Kali, um einen Niederschlag zu bewirken, rührte das Gemenge um und erhitzte es. Bey Untersuchung des Niederschlags fand ich ihn aus Zinkoxyd und etwas sehr oxydirtem Eisen zusammengesetzt und doch enthielt die Auflösung noch viel Eisen, aber zum Minimum an

frisches Kali sonderte daraus nur Zinkoxyd ab. Die filtrirte Flüssigkeit wurde in zwey Theile getheilt, in die eine Hälfte oxygenirte Salzsäure gegossen, die andere mit etwas Salpetersäure gekocht. Als hierauf Kali in die beyden Flüssigkeiten gegossen wurde, so schied sich alles Eisen daraus ab, so daß sehr reines schwefelsaures Zink zurück blieb, das bloß etwas schwefelsaures Kali enthielt, was man leicht vermeiden kann, wenn man statt des Kali frisch niedergeschlagenes und gut ausgesüßtes Zinkoxyd zur Fällung des Eisens anwendet. Bey Ausdehnung des angeführten Versuchs auf andere Zinkauflösungen habe ich beständig gefunden, daß das Zinkoxyd das rothe Eisenoxyd fällte, daß es hingegen vom schwarzen niedergeschlagen wurde.

In Salpetersäure kann man unmittelbar eine sehr reine Auflösung des Zinks bereiten, wenn man die Auflösung sehr schnell bewirkt: das sehr oxydirte Eisen schlägt sich dann großen Theils nieder und dasjenige, was noch aufgelöst bleibt und dazu einen großen Ueberschuß von Säure erfordert, kann durch neues Zink, das sich auflöst, gefällt werden. Ist aber die Auflösung langsam geschehen, hält sie viel Eisen zurück, welches, da es wenig oxydirt ist, sich darin sehr hartnäckig hält.

Man sieht leicht, daß in allen Versuchen dieser Art der Niederschlag nach der Menge des angewandten Alkali aus einem oder aus zwey Oxyden zusammengesetzt seyn muß; um aber deutlich zu sehen, was vorgeht, thut man wohl, nur sehr wenig Alkali zu nehmen; der Niederschlag ist dann nur ein Oxyd.

Bey Befolgung desselben Verfahrens fand ich, daß, wenn das Eisen sehr oxydirt ist es durch Kupferoxyd gefällt werde, der umgekehrte Fall aber Statt finde, ist es wenig oxydirt. Man kann hieraus zwey Folgerungen ziehen, die wichtig sind wegen der häufigen Anwendungen, die man davon in den Künsten machen kann: die erste, daß man im Stande ist, alles Eisen aus einer Kupferauflösung zu fällen; die andere, daß man alles in einer Eisenauflösung enthaltene Kupfer fortschaffen könne.

Man bereitet mit dem schwefelsauren Kupfer mehrere Farben; das Eisen aber, welches es immer enthält und welches man bis jetzt noch nicht vollständig daraus zu entfernen wußte, ändert die Nuance. Oxydirt man, um letztern Zweck zu erreichen, das Eisen stark vermittelst Salpetersäure oder noch besser durch oxygenirte Salzsäure, so kann man es gänzlich ausscheiden, wenn man Kali in hinreichender Menge zu der Flüssigkeit setzt, diese dann erhitzt und gut umrührt.

Oft gebraucht man in den Künsten auch das grüne schwefelsaure Eisen, und in einigen wünscht man, daß es gar keine Spur von Kupfer enthalte. Das regulinische Eisen hat zwar die Eigenschaft es auszuscheiden, es scheint jedoch, daß es dies nur unvollkommen und erst in langer Zeit bewirke. Es wird gewiß vortheilhafter seyn, etwas Kali in das grüne schwefelsaure Eisen zu gießen; das niedergefallene schwarze Eisenoxyd wird sich durch Umrühren bald auflösen und auf einmahl sowohl das Kupferoxyd als das rothe Eisenoxyd fällen, wenn die grüne Auflösung es enthielt.

Ich will bey dieser Gelegenheit bemerken, daß, als ich mich des Ammonium bediente, um das Kupfer im grünen schwefelsaurem Eisen zu entdecken, ich fand, daß auf Zusatz von überflüssigem Ammonium, sich sehr reichlich Eisenoxyd auflöste, da doch wie bekannt, beym sehr oxydirten Eisen, dies unter gleichen Umständen nicht geschieht. Läßt man die Auflösung an der Luft stehen, so zersetzt sie sich, das Ammonium entweicht und es bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwarze Kruste, durch die sie bald vor dem Zutritt der Luft geschützt wird. Man bedient sich bey Analysen oft des Ammonium, um das Eisen zu scheiden, was aber nur dann gute Dienste leisten wird, wenn dieses hinlänglich oxydirt worden. Dies veranlaßt mich zu glauben, daß durch diesen Umstand Bergmann verhindert seyn wird, durch jenes Mittel das Eisen vom Nickel zu trennen; denn er fand, daß seine ammonische Auflösung die Oxyde beyder Metalle enthielt, was nur davon herrühren konnte, daß das Eisen nicht hinreichend oxydirt war.

Bey Anwendung der oben angeführten Mittel fand ich auch, daß das Oxyd des ätzenden salzsauren Quecksilbers mit der größten Leichtigkeit das rothe Eisenoxyd und das Kupfer- und Zinkoxyd aus ihren salzsauren Auflösungen schied.

Durch Auflösung eines Stücks Silber in Salpetersäure erhielt ich eine blaue Flüssigkeit, die aus Silber und Kupfer bestand. Etwas in die Auflösung gegossenes Kali bildete einen flockigen Niederschlag, der zum großen Theil aus Silberoxyd bestand, weil die Niederschla-

gung da erfolgt, wo das Kali hinkommt, aber nach und nach bedeckt sich dieser Niederschlag mit Kupferoxyd, und durch Umrühren wurde er bald ganz durch letzteres ersetzt. Nachdem Alkali einen Niederschlag von Silberoxyd gab, der sich nicht wieder auflöste, so filtrirte ich die Flüssigkeit und erhielt sie vollkommen ungefärbt und frey von Kupfer. Will man das Kali in der Auflösung vermeiden, so darf man nur einen verhältnißmäßigen Theil der Auflösung ganz niederschlagen, den Niederschlag gut aussüßen und sich des gut ausgewaschenen Niederschlags statt des Kali zur Reinigung der übrigen Auflösung bedienen. Dieses einfache Mittel um das Silber vom Kupfer zu reinigen kann in den Laboratorien sehr nützlich seyn und selbst auch bey Arbeiten im Großen.

Das Silberoxyd zersetzt auch das salpetersaure Zink und das Manganeoxyd zerlegt das salzsaure Kupfer.

In Allem oben Gesagten habe ich der Kürze wegen vorausgesetzt, daß die Niederschläge reine Oxyde wären; ich bin jedoch weit davon entfernt, dies zu glauben, sondern ich sehe sie vielmehr fast ohne Ausnahme als wahre Salze an. Das Kupfer z. B. wurde stets in blaulichgrüner Farbe niedergeschlagen, obgleich diese Schattirung stets mit den Oxyden abänderte, durch die es niedergeschlagen wurde, und es ist jetzt durch Proust's und Berthollet's des Sohns Versuche hinlänglich bewiesen, daß die grünen und blauen Kupferoxyde Säure zurück behalten.

Dies sind nun die Thatsachen, die ich beobachtet habe und über welche allein ich einige Betrachtungen anstellen will. Obgleich ihre Zahl viel zu geringe ist, um alle Ü

stände zu ergründen, die auf Hervorbringung derselben Einfluß hatten, so wird ihre Untersuchung uns doch einige davon entdecken lassen.

Richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Acidität der verschiedenen Salze, von denen wir gesprochen haben, so sehen wir:

1. Daß das wenig oxydirte Eisen und das sehr oxydirte Quecksilber, die das rothe Eisenoxyd, das Zink- und Kupferoxyd niederschlagen mehr Fähigkeit zur Neutralisirung haben als diese.

2. Daß das Zink und Manganes, welche das Kupfer niederschlagen, die Säuren besser neutralisiren [5]), als dieses.

3. Daß das Silberoxyd, welches das Zink- und Kupferoxyd fället, besser die Säuren neutralisire als letztere.

Wenn man nun weiter darauf achtet, daß die Thonerde, deren Auflösungen sehr sauer sind, durch mehrere Metalloxyde, die besser die Säuren neutralisiren als sie, gefällt wird; daß nach Vauquelins Versuchen die Glycinerde die Thonerdensalze zersetzt, und daß die Auflösungen der erstern mehr neutral sind, als die letztern, wiewohl sie es nicht vollkommen sind; daß endlich die Talkerde, welche die Säuren gut neutralisirt, die vorhergenannten Erden und eine große Anzahl, um nicht zu sagen alle, Oxyde aus ihren Auflösungen fället; so wird man sich nicht

5) Unter mehr oder weniger die Säuren neutralisiren verstehe ich die Eigenschaft der Metalloxyde und einiger Erden wie der Glycin- und Thonerde, sich in ihren Verbindungen mit Säuren mehr oder weniger der Neutralitätsgrenze zu nähern.

enthalten können zu gestehen, daß, wenn die Eigenschaft der Metalloxyde und einiger Erden die Säuren ungleich zu neutralisiren, nicht die einzige Ursache der oben erzählten Zersetzungen ist, sie wenigstens eine der vorzüglichsten sey.

Aus eben jenen Versuchen können wir auch schließen, daß die Metalle, welche eine starke oder schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff haben gar keine besondere Eigenschaft in Beziehung auf ihre wechselseitigen Niederschlagungen besitzen; denn wir sehen, daß das sehr oxydirte Eisen durch eine große Anzahl Oxyde gefällt wird, die es selbst niederschlägt, wenn es weniger oxydirt ist, und daß es mehrere Oxyde giebt, welche weniger Sauerstoff enthalten als das Zinkoxyd und letzteres niederschlagen, während wieder andere davon durch das Zinkoxyd niedergeschlagen werden.

Man schließt demnach dadurch die Verwandtschaft der verschiedenen Metalle zum Sauerstoff als Ursache der wechselseitigen Niederschlagung ihrer Oxyde aus; aber kann die größere oder geringere Oxydation bey demselben Metall die Verwandtschaft zu den Säuren ändern? Diese Meynung hat Berthollet in seiner Statique chimique aufgestellt und sie auf verschiedene Thatsachen gestützt, welchen zu Folge das Metall, indem es irgend wodurch einen Theil seines Sauerstoffs verliert, ein anderes Salz mit weniger Säure bildet. Dies geschieht unter andern beym ätzenden salzsauren Quecksilber, welches dem Licht ausgesetzt oder in Berührung mit Eisen sich in mildes salzsaures Quecksilber verändert. Obgleich diese und andere ähnliche Thatsachen auch noch auf andere Art ausgelegt werden könnten, so veran-

lassen mich doch andere Gründe, die nicht hieher gehören, die Meynung des Bürger Bertholle t anzunehmen. Ich glaube jedoch nicht, daß diese Ursache mächtig wirken könne, indem sie sehr stark durch die Acidität, welche fast alle metallische Auflösungen besitzen, und durch die Unauflöslichkeit der Oxyde bekämpft wird. Daher würde ich, obgleich es mir scheint, daß das weniger oxydirte Eisen mehr Verwandtschaft zur Salzsäure hat als das stark oxydirte, die Fällung dieses leztern durch das erstere doch vielmehr dem großen Uebermaß von Säure, den es zu seiner Auflösung erfordert, als seiner schwächern Verwandtschaft zuschreiben.

Aus denselben Gründen glaube ich auch nicht, daß die Verwandtschaft verschiedener Oxyde zu den Säuren, eine Verwandtschaft, die ich mit Berthollet durch die Sättigungscapacitäten messe als die Ursache ihrer wechselseitigen Niederschlagung angesehen werden könne.

Zuletzt haben wir noch auf einen Umstand zu merken, der sehr wichtig ist und auf die Erklärung der wechselseitigen Fällung der Oxyde Einfluß haben muß, nehmlich den, daß wenn man vermittelst eines Alkali in einer Metallauflösung einen Niederschlag bewirkt, letzterer Säure zurückbehält, die seine Auflösung begünstigen kann, so daß ein Oxyd, welches viel Säure bey sich behält, sich leichter auflösen würde als ein anderes mit weniger Säure. Dies könnte wohl der Fall beym Eisen seyn, welches, aus einer grünen Auflösung niedergeschlagen, mehr Säure zurückbehält als wenn es aus einer rothen gefällt worden und sich im erstern Fall weit leichter in den Säuren auflöst als im letztern. Man kann jedoch diese leichtere Auflöslichkeit nicht

als eine Ursache der wechselseitigen Fällung ansehen; zwar kann sie dieselbe begünstigen aber nicht bestimmen und wirklich sehen wir, daß das Kupferoxyd, welches viel Säure zurückbehält, dieses ungeachtet durch das Silberoxyd gefällt wird, welches nicht merklich viel an sich behält, wenn man beyde aus ihrer Auflösung in Salpetersäure durch Kali niederschlägt.

Schluß.

Die Metalloxyde können sich wechselseitig aus ihren Auflösungen fällen. Mehrere Ursachen können dazu beytragen; zu den vorzüglichsten aber muß man ihre Eigenschaft, ungleich die Säuren zu neutralisiren, rechnen.

Diese Eigenschaft hat uns das Mittel verschaft 1) eine grüne Eisenauflösung von dem vielleicht darin enthaltenen rothen Oxyd zu befreyen; 2) aus dem schwefelsauren Zink und Kupfer das allemahl darin enthaltene Eisen zu scheiden; 3) ein grünes schwefelsaures Eisen frey von Kupfer zu erhalten; 4) das Kupfer leicht aus einer Silberauflösung zu trennen. Es ist leicht, diese Anwendungen zu häufen, indem man die Versuche auf mehrere Substanzen ausdehnt. So kann, da die Oxyde des Nickels und Kobalts ungleich die Säuren neutralisiren, dasjenige derselben, welches sie am besten neutralisirt, das andere niederschlagen und allein aufgelöst bleiben. So wird auch, da die Glucine die Säuren besser neutralisirt als das sehr oxydirte Eisen, aus den Auflösungen derselben das Metall leicht geschieden werden können, wenn man es vorher stark oxydirt und dann einen Theil der Auflösung niederschlägt, um sich des gut ausge-

waschenen Präcipitats zur Reinigung der übrigen zu bedienen.

Die größere oder geringere Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff giebt ihnen in Beziehung auf die wechselseitige Fällung ihrer Oxyde keine besondere Eigenschaft.

Die Oxydation ändert die Verwandtschaft der Oxyde zu den Säuren oder die Sättigungscapacität ab; indessen sind die Resultate nur in so fern merklich, als sie eine Veränderung in der Neutralisation hervorbringt, und dann kann sie dieser letztern Ursache zugeschrieben werden.

Die Verwandtschaft der Oxyde zu den Säuren kann wohl zu ihrer wechselseitigen Fällung beytragen, indessen sind ihre Wirkungen sehr beschränkt.

Es scheint demnach, daß überhaupt genommen, alle Umstände übrigens gleich gesetzt, diejenigen Substanzen, welche die Säuren besser neutralisiren als andere, letztere aus ihren Auflösungen fällen können.

Ich erinnere schließlich, daß ich meine Schlüsse nur auf die von mir erzählten Thatsachen gestützt habe, und daß ich in dieser Note nicht die Absicht gehabt habe, weder von den Niederschlagungen durch Metalle, noch von denen, die von der wechselseitigen Wirkung der Oxyde oder der letztern und der Alkalien abhängen, zu sprechen.

22.

Beyträge zur Chemie der Metalle.

I.

Versuche über die Herstellung der Metalle aus alkalischen Auflösungen [1]).

Vom Obermedicinalrath Klaproth.

Zu den mannigfaltigen Phänomenen in der Chemie, die den Zuschauer, welcher mit dem großen Naturgesetz der Wahlanziehung ungleichartiger Stoffe nicht vertraut ist, nothwendig in Verwunderung setzen müssen, gehöret vorzüglich auch die Herstellung in Säuren aufgelöster Metalle durch andere Metalle, oder die Reduction auf nassem Wege. Diese Erscheinung ist um desto auffallender, wenn die Flüssigkeit durch ein farbenloses und wasserhelles Ansehn dem Auge des Zuschauers vorher gar keinen Anlaß gab, darin das Vorhandenseyn eines dergleichen Körpers zu erwarten.

Die in frühern Zeiten, wie es scheint, einzig bekannte Erfahrung dieser Art, war die Fällung des metallischen Kupfers durch Eisen aus Grubenwässern, die schwefelsaures Kupfer enthalten, oder aus den sogenannten Cement-Wässern, in Kupfer-Bergwerken, z. B. im Herrengrunde bey

1) Vorgelesen in der philomatischen Gesellschaft d. 5. April 1804.

Neusohl; deren Entstehung eine Folge der Verwitterung kupferkiesiger Erze, und der dadurch bewirkten Säurung des Schwefelgehals in selbigen ist.

Diese Entstehung des Cementkupfers betrachtete man ehemals als eine Umwandlung des Eisens in Kupfer; ja man schöpfte daraus eine nicht geringe Glaubensstärke an die Möglichkeit der Transmutation der Metalle; wie solches die in den Sammlungen von Kunst- und Naturseltenheiten aufbewahrten Schalen, Becher, und sonstige Gefäße, mit Inschriften, wodurch man die vermeyntlich geschehene Transmutation derselben hat beurkunden wollen, beweisen.

Erst nachdem man das verschwundene Eisen, das man als in Kupfer umgewandelt wieder erhalten zu haben glaubte, in der Flüssigkeit aufgelöst wieder fand, fing man an, auf das Gesetz der chemischen Verwandtschaften der Körper zu achten. Man schloß, daß hierbey ein Stoff im Spiele seyn müsse, der durch seinen Uebergang von dem einen Metalle zu dem andern die Reduction des aufgelösten bewirke. Diesen Stoff glaubte man nun in Stahls Phlogiston aufgefunden zu haben, und der Theorie zu Folge, daß die Metalle aus einer eigenthümlichen metallischen Erde und aus Phlogiston beständen, trat das zur Fällung angewendte Eisen sein Phlogiston an die aufgelöste Kupfererde ab, und stellte diese zu metallischem Kupfer wieder her.

Diese Vorstellungsart konnte indessen nur so lange gelten, als das hypothetisch angenommene Phlogiston selbst galt. Nach dem jetzigen, den allgemeinen und besondern Naturerscheinungen angemessenern System, liegt der Grund von der Herstellung eines Metalls durch ein anderes,

in der stärkern Anziehung, welche letzteres gegen den Sauerstoff ausübt. Mit dem Sauerstoff aber, welcher von dem aufgelösten Metalle an das hinzukommende zweyte Metall übergeht, verliert ersteres die Fähigkeit, aufgelöst zu bleiben; es scheidet sich daher aus, und kehrt in seinen eigenthümlichen Metall-Zustand zurück; wobey dessen Theilganze gewöhnlich zu regelmäßigen Gestalten zusammentreten.

Dieser Erfolg findet sowohl bey Reductionen der Metalle auf trocknem, als auf nassem Wege statt. Bey der Herstellung auf nassem Wege ist es meistens, wo nicht immer, der Fall, daß das, die Fällung des aufgelösten bewirkende Metall zu seiner Auflösung ein größeres Verhältniß an Sauerstoff bedarf, als das in der Auflösung befindliche ihm abgeben kann. Diese ihm noch benöthigte Menge eignet es sich dadurch zu, daß es einen Theil des Wassers zersetzt, dessen dadurch freygewordener anderer Bestandtheil als Wasserstoffgas in einzelnen aufsteigenden Bläschen entweicht.

Jedoch, dieser Proceß der Herstellung der Metalle aus Säuren ist, so wie dessen Aetiologie, ist zu bekannt, als daß es einer weitern Ausführung desselben bedürfte.

Weniger bekannt hingegen scheint es zu seyn, daß eine gleiche Reduction der Metalle auch aus alkalischen Flüssigkeiten statt findet; unter der Bedingung, daß das andere Metall nicht nur eine stärkere Anziehungskraft zum Sauerstoff besitze, sondern auch unter Zutritt desselben ebenfalls in den Alkalien auflöslich sey. Ich habe es daher nicht für überflüssig erachtet, einige meiner hierüber gemachten Erfahrungen in der Kürze darzulegen.

1. Auflösung des Bleys in Kalilauge, und dessen Herstellung aus selbiger im Metallzustande.

a. Eine aus ätzendem Kali mit 5 Theilen Wasser bereitete Lauge wurde im Kolben bis zum Kochen erhitzt, und kohlensaures Bleyoxyd, das aus essigsaurem Bley durch kohlensaures Kali gefällt worden, in kleinen Portionen hineingetragen. Die weiße Farbe des Oxyds veränderte sich beym Eintragen in röthlichgelb, und löste sich bald darauf völlig auf. Nach erfolgter Auflösung wurde mit dem Eintragen fortgefahren, bis die Lauge gesättigt zu seyn schien. Die klare farbenlose Flüssigkeit wurde in eine Schale gegossen, in welcher sie noch vor völligem Erkalten in kleinen, silberweißen Schuppen oder Flittern krystallisirte, die aber am Tageslichte mit graulicher Farbe anliefen. Im Sandbade bis zur Trockne abgedunstet, bildete sie eine bräunlichrothe, schuppigglänzende Masse; welche mit Wasser übergossen und in Digestion gestellt, sich zum größten Theile wieder auflöste. Ein kleiner Theil aber blieb in zarten, glänzenden Schuppen von zinnoberrother Farbe zurück.

In die klare alkalische Bley-Auflösung wurde ein Cylinder von Zink gestellt, an welchen sich nach einem kurzen Zeitraum sämmtliches Bley in Blättchen von reinem Metallglanze abgesetzt fand.

b. Auch das rothe Bleyoxyd oder die Mennige giebt eine gesättigte Bley-Auflösung, wenn es mit Kali-Lauge übergossen, und damit eine Zeit lang in kochender Digestion erhalten wird. Eine völlige Auflösung der Mennige findet jedoch nicht Statt. Die dunklere Röthe, mit welcher das rückständige Bleyoxyd erscheint, läßt schließen, daß derjenige

Theil, welcher aufgelöst worden, das seiner Auflöslichkeit im Wege stehende Uebermaß des Sauerstoffs an den rückständig bleibenden Theil abgesetzt habe; wie wir ein ähnliches Verhalten bey Auflösung der Mennige in Salpetersäure gewahr werden.

Aus der vom Rückstande abgesonderten klaren Lauge wurde das Bley durch Zink metallisch hergestellt.

c. Bekannter Maßen theilt der Phosphor mit den stark oxydirbaren Metallen die Eigenschaft, Metalle, deren Verwandtschaftsgrad mit dem Sauerstoff geringer ist, aus ihren Auflösungen in Säuren metallisch herzustellen.

Um zu erfahren, ob ein gleicher Erfolg bey alkalischen Metall-Auflösungen Statt habe, wurde ein Phosphorstäbchen mit der klaren Auflösung des Bleyoxyds in Kali-Lauge übergossen. Nach einigen Tagen fand sich der Phosphor mit einer schwärzlichen Bleyrinde überzogen, welche, durch gelindes Streichen mit einem agathenen Polirgriffel, reinen Metallglanz erhielt.

d. Ein Versuch, das Bley aus der alkalischen Auflösung durch Eisen metallisch zu fällen, blieb, wie zum Voraus nicht anders zu erwarten war, ohne Erfolg; da Eisen nicht zu den in alkalischen Laugen auflöslichen Metallen gehöret.

2. Herstellung des Zinnes aus Kali-Lauge.

Zinnoxyd, welches aus der salzsauren Auflösung durch kohlensaures Kali gefällt worden, wurde in erwärmte Kali-Lauge nach und nach getragen, worin es sich leicht und reichlich auflöste. Die erhaltene Auflösung wurde mit glei-

chen Theilen Wasser verdünnt, und darin ein Zink-Cylinder gelegt. Das Zinn reducirte sich bald in zarten Blättgen, welche zuletzt ein lockeres moosartiges Haufwerk bildeten.

Von dieser sehr leicht und vollständig erfolgenden Reduction des Zinns wird sich, bey docimastischen Prüfungen der Zinnsteine, nach dem von mir angegebenen Verfahren auf nassem Wege [2]), zur Abkürzung des Processes Gebrauch machen lassen; da nach Auflösung der durch Schmelzung des Zinnsteins mit Kali erhaltenen Masse in Wasser, der Zinngehalt daraus sogleich durch Zink metallisch dargestellt werden kann.

3. Herstellung des Tellurs aus Kali-Lauge.

Eine Mischung aus 10 Theilen Gediegen-Tellur, 4 Theilen Schwefel und 42 Theilen Salpeter wurden nach und nach in einem glühenden Tiegel getragen, nach dem Detoniren noch eine kurze Zeit im Fließen erhalten, die Masse nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst, und in die filtrirte Auflösung eine Scheibe reines Zinn gelegt. Nach einigen Tagen fand sich das Zinn vom hergestellten Tellur in Gestalt einer schwarzen Rinde überzogen.

4. Herstellung des Kupfers aus Ammonium.

a. Die Herstellung eines Metalls durch ein anderes findet auch bey den Auflösungen in Ammonium statt. Ein Zinkcylinder, welcher in eine gesättigte Auflösung des Ku-

2) Beyträge z. chem. Kenntn. d. Min. Körper. 2. B. S. 253.

pfers in flüssigem ätzenden Ammonium gestellt worden, fand sich nach einigen Tagen mit einer schönen metallischen Kupfer-Rinde überzogen.

b. In ein zweytes Stöpselglas, welches gesättigte ammonische Kupfer-Auflösung, mit der Hälfte Wasser verdünnt enthielt, wurde statt des Zinks, ein Phosphorstängelchen gelegt. Nach einigen Tagen war die blaue Farbe der Auflösung verschwunden, und die entfärbte Flüssigkeit ward bloß durch einen zarten braunen Schlamm getrübt. In dem Augenblick aber, in welchem das Glas geöffnet, und die Flüssigkeit ausgegossen wurde, kehrte die blaue Farbe, jedoch nur mit sehr geringer Intensität zurück. Der mit Wasser von dem zarten braunen Schlamme abgespülte Phosphor-Cylinder fand sich von einer metallischen Kupfer-Rinde gänzlich überzogen. Bey diesem Processe hatte folglich, außer demjenigen Theil des Kupferoxyds, welches metallisch hergestellt worden, auch der in der Flüssigkeit noch aufgelöst verbliebene geringe Theil von seinem Sauerstoff an den Phosphor abgegeben; wodurch er in den Zustand des mit dem Minimum des Sauerstoffs verbundenen Kupfer-Oxyds versetzt worden, in welchem oxydulirten Zustande dieses den Auflösungsmitteln keine Farbe mittheilt.

5. Herstellung des Wolframmetalls aus Ammonium.

Die völlige Unauflösbarkeit in Säuren ist eine Eigenschaft, wodurch sich das Wolframoxyd von allen übrigen metallischen Körpern merkwürdig auszeichnet; wogegen es sowohl in den feuerbeständigen Alkalien, als in Ammonium leicht auflöslich ist.

Gel-

Gelbes Wolframoxyd, welches aus Schlackenwalder Tungstein, nach Hinwegschaffung des Kalkerden-Gehalts durch Digestion in Salpetersäure, erhalten worden, wurde mit flüssigem ätzenden Ammonium übergossen, worin es sich, bis auf einen Rückstand von noch unzerlegtem Tungstein auflöste. Mit der klaren Auflösung wurde, in einem Stöpselglase, ein Zinkstäbchen übergossen. Das Zink wurde nach und nach mit einem schwarzen Ueberzug des reducirten Wolframmetalls belegt, während dem von Zeit zu Zeit kleine Luftbläsgen aufstiegen. Beym Umschütteln des Glases sonderte sich der gröbste Theil des Ueberzugs ab, und sammelte sich in zarten schwarzen Flocken am Boden des Gefäßes.

Dieser Reductionsweg des Wolframoxyds aus alkalischen Flüssigkeiten verdient um so mehr beachtet zu werden, da eine Reduction aus Säuren, wegen der absoluten Unauflösbarkeit dieses Oxyds in selbigen, nicht möglich ist; die Metallisirung auf trocknem Wege aber auch nur ein schwarzes körniges Pulver liefert.

II.

Ueber die Bereitung einer blauen Farbe aus Kobalt, die eben so schön ist wie Ultramarin.

Vom Bürger Thenard.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Obgleich die Farben bereits der Gegenstand sehr vieler Untersuchungen gewesen sind, so kennen wir doch nur sehr wenige von dem Grade der Vollkommenheit, wie die Mahlerey sie bedarf. Einigen fehlt es an Intensität; mehrere sind nicht lebhaft genug, die meisten besitzen keine reine Schattirung und alle bringen dann, selbst unter dem geschicktesten Pinsel, keine vollständige Wirkung hervor. Einige verführen durch den Glanz, welchen sie zeigen; aber da sie wenig dauerhaft sind, so können sie nicht den zerstörenden Wirkungen der Atmosphäre Widerstand leisten. Diese waren zu allen Zeiten die Quelle der gerechtesten Klagen der Mahler. Wie viele von ihren Werken haben sich kaum bis zu uns erhalten, oder haben wenigstens so auffallende Veränderungen erlitten, daß sie bey weiten nicht mehr sind, was sie vor einem Jahrhundert waren! Man betrachte die Meisterstücke berühmter alter Meister, selbst solcher, die man Coloristen nennt: man findet darin ohne Widerrede bewundernswerthe Parthien, aber meisten Theils

3) Journal des Mines Nro. 86. Brumaire 12. Tome 15. S. 128 — 136.

sind sie geschwärzt oder verblichen und haben die Frische verloren, die sie Anfangs hatten und jenen Reichthum von Schattirungen, der den Gemählden so viel Reitz giebt, wenn er mit Vollkommenheit in der Zeichnung verbunden ist.

Der Minister des Innern wünschte, daß durch die Chemie die Verfahrungsarten bey Bereitung der Farben geleitet würden; daß man die tauglichen berichtigte und die schlechten verwürfe; daß man neue erfände und für alle einen genauen und unabweichlichen Gang festsetzte und trug mir dieses Geschäft auf. Der Wunsch, über diesen Gegenstand neue und nützliche Aufklärungen zu erhalten und dem ehrenvollen Zutrauen des Ministers zu entsprechen, bewogen mich, unterstützt durch die klugen Rathschläge der Bürger Vincent und Mérimée, mich diesen Geschäft zu unterziehen.

Unter allen Farben, welche der Mahlerey mangeln, ist ihr keine nöthiger als die blaue, von der man selbst sagen kann, daß sie diejenige sey, deren sie am meisten bedarf.

Wirklich findet sie in den Bleyoxyden weiße, die nur den einzigen Fehler haben, daß sie sich mit der Zeit etwas verändern. Das Eisen reicht ihr rothe und gelbe, denen nur etwas Glanz mangelt und im arsenichtsauren Kupfer besitzt sie ein Grün, das nur etwas reicher seyn dürfte. Das Ultramarin bietet ihr freylich das schönste und dauerhafteste Blau dar, welches existiren kann; aber diese Farbe, sonst so gemein, daß ihr Preiß mäßig genug war, um von allen Mahlern angewandt werden zu können, ist jetzt so selten geworden, daß sie theurer als Gold ist und

fast nur noch in der Miniaturmahlerey davon Gebrauch gemacht werden kann. Beynahe in jedem andern Fall ist man genöthigt, das Berlinerblau anzuwenden. Dieses Blau ist wohl von den meisten Mängeln des Azurblaus frey; es ist eigentlich himmelblau und so reich, daß es schwarz scheint; es läßt sich leicht pülvern und eben so gut mit Oel wie mit Gummi behandeln, kurz es vereinigt alle Eigenschaften, nur die Beständigkeit fehlt ihm; aber dieser Fehler ist auch der schlimmste, denn ihm ist gar nicht abzuhelfen. Man werfe die Augen auf ein neueres Gemählde; der Himmel darauf ist Anfangs bewundernswerth, aber bald verliert er seinen Glanz, er verändert sich, wird schnell grün und man erkennt darin nicht mehr den natürlichen.

Ich mußte daher den Anfang mit Aufsuchung eines Blau's machen, welches das Ultramarin ersetzen könnte. Die Auffindung desselben war ein Problem, dessen Lösung mir nur nicht leicht schien, jedoch nicht unmöglich und zu der ich früher gelangte als ich hoffte. Ich hatte bemerkt, daß das schöne Blau, welches die Gefäße der Porcellainmannufaktur zu Sèvres ziert, aus arsenicksaurem Kobalt gemacht sey und dachte, daß man vielleicht dasselbe Resultat erhalten würde, wenn man ein genaues Gemenge dieses Salzes mit frisch niedergeschlagener Thonerde machte. Ich stellte den Versuch an und hatte einen vollständigen Erfolg; er gelang fortwährend bey mehrmahliger Wiederholung. Mit dem phosphorsauren Kobalt war der Erfolg noch besser, auch erhielt ich bey Anwendung des boraxsauren Kobalts eine schöne Farbe. Meine erste Beschäftigung

war nun, zu untersuchen, ob man Statt der Thonerde nicht auch die andern salzfähigen Basen anwenden könnte; ich stellte daher mit abgeänderten Verhältnissen derselben bey sorgsamer Regierung des Feuers mehrere Versuche an und erhielt folgende Resultate:

1. Die Kieselerde gab mir eine zusammengebackene Materie von violetter Farbe.
2. Die Talkerde eine graulich weiße Substanz.
3. Der Kalk, Baryt und Strontion zersetzten das Salz und das Oxyd wurde schwarz, indem es Sauerstoff absorbirte.
4. Das Kali und Natrum sind die einzigen, welche damit ein zwar lebhaftes, jedoch merklich ins Violette spielendes Blau bildeten, welches auch nicht trocknen konnte.

Ich wurde durch diese Versuche belehrt, daß die Thonerde die einzige salzfähige Basis sey, welche durch Calcination mit den gedachten Kobaltsalzen eine blaue Farbe bilden könnte, und ich hatte jetzt nur noch zu untersuchen, welches von ihnen die schönste und reinste gäbe. Ich fand bald, daß das mit dem boraxsauren Kobalt bereitete Blau, dem mit den übrigen Kobaltsalzen erhaltenen kaum gleich kam, und da ich überdies einsah, daß sein Preiß auch viel zu beträchtlich seyn würde, so glaubte ich keine weitern Versuche damit anstellen zu dürfen. Ich richtete daher alle meine Aufmerksamkeit auf die phosphorsaure und arsenicksaure Verbindung, mengte sie in verschiedenen Verhältnissen mit Thonerde und fand so nach vielen Versuchen die besten aus.

1. Gleiche Theile Thonerde und phosphorsaures Kobalt gaben ein Blau, das sich ins Grüne zog.

2. 1,5 Thonerde und 1,0 phosphorsaures Kobalt gaben ein ziemlich schönes Blau.

3. 2,0 Thonerde und 1,0 phosphorsaures Kobalt gaben ein Blau, welches sehr schön, sehr lebhaft und sehr rein war.

4. 3,0 Thonerde und 1,0 phosphorsaures Kobalt gaben ein fast so schönes Blau als das vorherige.

5. 4,0 Thonerde und 1,0 phosphorsaures Kobalt gaben eine weniger reiche aber reine Schattirung.

6. 5,0 Thonerde und 1,0 phosphorsaures Kobalt gaben ein reines Blau, welches aber noch weniger dunkel war.

1. 0,5 Thonerde und 1,0 arsenicksaures Kobalt gaben eine violette Schattirung.

2. 1,0 Thonerde und 1,0 arsenicksaures Kobalt gaben ein dunkles lebhaftes und reines Blau.

3. 2,0 Thonerde und 1,0 arsenicksaures Kobalt gaben eine fast eben so reiche Farbe wie die vorherige.

4. 3,0 Thonerde und 1,0 arsenicksaures Kobalt gaben eine weniger dunkle aber immer reine Farbe.

Die besten Verhältnisse würden demnach beym arsenicksauren Kobalt gegen 1 Theil, 1 — 1½ — 2 Thonerde und beym phosphorsauren auf 1 Theil 1½ — 2 — 3 Thonerde seyn. Bey weniger Thonerde ist die Schattirung violet oder grün, mit mehr werden die Farben sehr hell. Die

mit arsenicksaurem Kobalt bereiteten schienen mir, was für ein Verhältniß ich auch anwenden mochte, weniger lebhaft und weniger reich zu seyn, als die mit phosphorsaurem bereiteten und die letztern sind es nicht ganz so wie dasjenige Ultramarin, welches die Unze hundert Franken kostet.

Uebrigens begreift man leicht, daß der Feuersgrad auf den Ton der Farbe besonders Einfluß haben muß. Ich habe hierüber mehrere Beobachtungen gemacht, welche zum Leitfaden dienen können. Bey gleichen Theilen der Ingredienzien muß man das Gemenge kirschroth glühen lassen; bey größerem Verhältniß an Thonerde muß das Feuer stärker seyn, doch darf man es auch nicht zu heftig machen, weil die Farbe sonst weniger lebhaft und glänzend seyn würde. Um überhaupt den paßlichsten Feuersgrad zu treffen, muß man von Zeit zu Zeit etwas von der Materie aus dem Tiegel nehmen und die Farbe, welche sie zeigt beobachten. Obgleich diese Vorschrift sehr sicher ist, so muß man doch, ehe die Arbeit im Großen unternommen wird, durch mehrere Versuche im Kleinen sich erst Erfahrung erwerben; denn der erlangten Fertigkeit ungeachtet ist es mir doch bisweilen widerfahren, daß ich die Operation nicht zu gehöriger Zeit unterbrach und mehr oder weniger dunkle, mehr oder weniger glänzende Schattirungen erhielt.

Nicht weniger Einfluß hat die Bereitungsart des arsenick- und phosphorsauren Kobalts. Besonders hat man auf die Reinigung von Eisen zu sehen, welches das Kobalterz immer enthält, und welches der Reinheit der Farbe sehr schaden würde.

Um aus dem Kobalterz, welches ich, wie das von mir gebrauchte Tunaberger, als aus Schwefel, Arsenick, Eisen und Kobalt bestehend annehme, das arsenicksaure Kobalt zu bereiten, ändere ich es durch Salpetersäure in schwefelsaures und arsenicksaures Eisen und Kobalt um. Die Flüssigkeit wird zur Austreibung der überflüssigen Salpetersäure verdampft, hierauf mit Wasser verdünnt und nach und nach eine verdünnte Kaliauflösung zugesetzt, bis alles arsenicksaure Eisen in weißen Flocken abgeschieden worden. Die Flüssigkeit wird sodann filtrirt und mit verdünnter Kaliauflösung völlig niedergeschlagen, wodurch man einen schön rosenrothen Niederschlag von arsenicksaurem Kobalt erhält. Man darf nicht zu viel Kali zusetzen, weil dadurch eine Zersetzung erfolgen, der Niederschlag blau werden und zu dem beabsichtigten Zweck weniger tauglich seyn würde. Durch ein ähnliches, oder nach den Umständen abgeändertes Verfahren könnte man aus jedem andern Kobalterze das arsenicksaure Kobalt gewinnen.

Zur Bereitung des phosphorsauren Kobalts muß man ein anderes Verfahren beobachten. Man röstet das Erz zuerst, bis sich ungeachtet eines lange Zeit durch unterhaltenen Feuers keine Arsenickdämpfe mehr entwickeln; dann behandelt man es mit Salpetersäure, wobey das Eisen in rothes Oxyd verwandelt wird und unaufgelöst bleibt, was man durch ein Filtrum absondert. Man dampft sodann die Auflösung ab, um die überflüssige Säure zu vertreiben und schlägt sie demnächst mit phosphorsaurem Natrum nieder, welches in Gestalt dunkelvioletter Flocken geschieht. Ein Theil des Erzes giebt einen halben Theil phosphorsaures

und eben so viel arsenicksaures Kobalt. Hiernach kann man leicht den Preis des damit bereiteten Blau's berechnen.

Diese Resultate, obgleich sie sehr genugthuend waren, würden mir noch viel zu wünschen übrig gelassen haben und beynahe unfruchtbar gewesen seyn, wenn diese Farben, wiewohl schön von Ansehen, nicht von einem vollkommenen Blau gewesen wären, und mit einer leichten Verarbeitbarkeit auch Unveränderlichkeit verbunden hätten. Die Bürger Vincent und Mérimée haben damit viele Versuche, sowohl in Gummi als in Oel angestellt, und sie sind ihnen alle über Ewartung gelungen [4]). Die Proben mit Ultramarin zu 100 Franken die Unze und dem aus phosphorsauren und arsenicksauren Kobalt bereiteten Blau, welche in Oel ausgeführt worden sind, lassen sich nicht unterscheiden; ist aber Gummi statt Oel angewandt worden, so ist die Farbe von Ultramarin etwas reicher. Ich weiß nicht, ob ihre Beständigkeit eben so groß seyn wird, als ihr Glanz auffallend ist; hierüber kann allein die Zeit entscheiden. Obgleich sie seit zwey Monathen einem lebhaften Lichte ausgesetzt waren, haben sie bis jetzt doch noch nicht die mindeste Veränderung eelitten. Die Farbe im reinen Zustande wird bey der Temperatur der Atmosphäre weder durch

4) Beym Bulletin des sciences par la société philomatique Nro. 80 ist eine kleine in Gummi ausgeführte Probe von diesem Blau, die in der That sehr schön ist.

G.

oxygenirte Salzsäure oder irgend eine andere bekannte Säure noch durch Alkalien und Schwefelwasserstoffgas angegriffen. Wenn man bedenkt, daß dies die zerstörendsten Reagentien sind, und daß zweymonathliche Einwirkung des Lichts mehr thun muß als mehrjähriges Stehen im Schatten, so wird man hoffen dürfen, daß diese Farben eben so dauerhaft als das Ultramarin seyn werden.

23.

Beytrag zur chemischen Zerlegungskunst,

durch die Prüfung des von A. F. Gehlen angegebenen neuen Verfahrens Eisen und Manganesiumoxyd vermittelst der bernsteinsauren Neutralsalze von einander zu scheiden, nebst Bemerkungen über einige Eigenschaften des bernsteinsauren Eisenoxyds.

Von Christian Friedrich Bucholz.

Jedem practischen Scheidekünstler mußte es erwünscht seyn, die zerlegende Chemie durch Herrn Gehlen, mit einer neuen Methode Eisen und Manganesium von einander zu trennen, bereichert zu sehen; um so mehr da sie uns zu der Hoffnung berechtigte, alle die Ansprüche und Erwartungen erfüllt zu sehen, welche man an eine gute Methode machen kann, und die, wie man weiß, von allen bekannten als durch Schmelzen mit Kali, durch Behandlung der gemischten Stoffe mit Salpetersäure und Zucker, durch Fällung vermittelst des weinsteinsauren Kali und durch Zerlegung vermittelst des säuerlich kohlensauren Kali nach Vauque-

lins Vorschrift, unerfüllt bleiben. — Schon der Umstand daß der große Zerleger der Mineralkörper Klaproth diese Methode zur Erreichung des dadurch beabsichtigten Zwecks dienlich fand und wirklich anwendete, muste ein gutes Vorurtheil für sie erregen. Herr Gehlen selbst machte diese Methode noch nicht bekannt, sondern wir kennen sie nur durch Herrn Klaproth. (Dessen Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper. 3. Bd. Seite 63. u. s. dort die Note.) Die Ursache dieser verzögerten Mittheilung war die höchst löbliche Absicht Gehlen's, die Anwendbarkeit jener Methode erst von allen Seiten zu prüfen, weshalb er mir auch den Wunsch äußerte, durch mich einige Versuche zur Prüfung gedachter Methode veranstaltet zu sehen, wozu er mir zugleich einen Vorrath von reinem, ganz weißen, wohlkrystallisirten bernsteinsauren Natrum übermachte. Früher hatte ich dies schon gethan, allein bey Anwendung von Eisensalzen in welchen sich das Eisen nur schwach oxydirt befand erhielt ich ein für solche nachtheiliges Resultat: es blieb nehmlich ein großer Theil des bernsteinsauren Eisens aufgelöst; da doch die Brauchbarkeit derselben eben darin bestehen sollte, daß das bernsteinsaure Eisen wegen seiner äußerst großen Schwerauflöslichkeit zu Boden falle und dadurch aus der braunsteinhaltigen Flüssigkeit rein ausgeschieden werde. Ich theilte dieses widrige Resultat Herrn Gehlen mit, und dieser fand solches seinen Erfahrungen gemäß; allein er berichtete mir zu gleicher Zeit, daß zum Gelingen der Scheidung nach seiner Vorschrift das Eisen im höchsten Grade der Oxydation und in der Auflösung keine überflüssige Säure vorhanden seyn müsse. Um die Prüfung jener Methode mit mehr Sicherheit und Bestimmt-

heit vornehmen zu können, beschloß ich die Eigenschaften und das Bestandtheilverhältniß des bernsteinsauren Eisens selbst vorher kennen zu lernen, und ich führe hier, um ermüdende Wiederholungen zu vermeiden, zugleich die Bereitungsart der zu den Versuchen gebrauchten Substanzen kürzlich an.

Das reine völlig eisenfreye Braunsteinoxyd, war durch einstündiges mäßiges Rothglühen des völlig eisenfreyen kohlensauren Braunsteinoxyds gewonnen worden. 300 Gran dieser staubigtrocknen Verbindung lieferten 182 Gran Rückstand, der etwas zusammengebacken war, auf der Oberfläche stellenweise gelbbraun, im Innern violett ins Bräunliche fallend und zu Pulver zerrieben dunkelrothbraun, ins Violette spielend, aussah.

Das reine vollkommne braunrothe Eisenoxyd war durch nochmahliges vieles Aussüßen und nachheriges viertelstündiges Glühen, des durch Zerlegung des reinen schwefelsauren Eisens, vermittelst Sieden mit kohlensauren Kali und Glühen erhaltenen Oxyds gewonnen worden; es war schön lebhaft braunroth.

Das bernsteinsaure Natrum, welches zu diesen Versuchen verwendet wurde, war von der schon oben erwähnten Beschaffenheit.

Prüfung einiger Eigenschaften des bernsteinsauren Eisenoxyds.

Hundert Gran des erwähnten Eisenoxyds wurden in genugsamer reiner Salzsäure aufgelöst, und die braunrothe Auflösung zur Verjagung des größern Theils freyer Säure

in einer Porcellainschale zur Trockne verdunstet, hierauf in 30 Mahl so viel destillirten Wasser wieder aufgelöst, und durch bernsteinsaures Natrum bis zur völligen Entfärbung der Auflösung und Ausbleibung jeder Trübung zerlegt, welchen Zeitpunkt zu bestimmen, wegen des sehr aufgequollenen Niederschlags viel Zeit erforderte. Durch Filtriren und öfteres Aussüßen wurde der entstandene Niederschlag von aller Salzigkeit befreyt. Er sahe noch feucht blaßroth, ins Bräunliche fallend, getrocknet glänzend dunkelbraunroth und zu einem feinen Pulver zerrieben dunkel ziegelfarben aus. Es wog staubig trocken 250 Gran, das auf dem Filtrum hängen gebliebene abgerechnet, welches noch beynahe 6 Gran betrug.

Sämmtliche abfiltrirte Flüssigkeiten sollten mir jetzt zu einem vorläufigen Versuche dienen, um die Auflöslichkeit des bernsteinsauren Eisenoxyds im Wasser und der salzigen Flüssigkeit, welche bey dieser Gelegenheit gebildet wird, zu bestimmen. Ich hielt diese Prüfung für so nöthiger, da es bekannt ist, daß oft ein Stoff der in reinen Wasser unauflöslich oder sehr schwer auflöslich ist, es nicht mehr ist, wenn solches andere Salze aufgelöst enthält.

1. Zu einem Theil gedachter Flüssigkeit, wurden einige Tropfen Schwefelammonium gemischt. Es erfolgte dadurch nach einigen Minuten eine sehr schwache Trübung, die sich nach einigen Stunden als ein sehr geringer unbedeutender, die ganze Mischung trübender, graugrünlicher Niederschlag zeigte.

2. Zu einem andern Theile wurde geistige Galläpfeltinktur getröpfelt. Erst nach einigen Stunden erfolgte

kaum zu merkende Trübung mit einem schwach sichtbaren Scheine ins Violette, welcher nach 24 Stunden nur unbedeutend stärker wurde.

3. Zu dem 3ten Theile jener Flüssigkeit wurde reines Ammonium im Ueberschusse getröpfelt, welches eine so geringe Trübung bewirkte, daß sie anfänglich gar nicht und nach 24 Stunden kaum zu bemerken war.

4. Zu dem 4ten Theile der erwähnten Flüssigkeit wurde eine Auflösung des blausauren Kali getröpfelt. Während und einige Minuten nach dem Hinzutröpfeln war nicht die mindeste Veränderung zu bemerken; nur nach und nach veränderte sie sich in einem solchen Verhältnisse, daß sie nach 12 Stunden ins Grünlichblaue scheinend erschien; doch ohne daß sich der geringste Niederschlag gebildet hätte oder auch nur bedeutend die Flüssigkeit getrübt worden wäre. Erst nach 24 Stunden zeigte sich eine Spur hellblauen Niederschlags.

Aufs unwiderlegbarste beweisen sonach diese Versuche, daß ohngeachtet einer geringen Menge freyer Salzsäure, dennoch höchstens nur eine nichts bedeutende Menge bernsteinsaures Eisenoxyd in gedachter Flüssigkeit aufgelöst worden seyn könne.

Jetzt schritt ich zur Prüfung der Auflöslichkeit des bernsteinsauren Eisenoxyds in bloßem destillirtem Wasser.

5. Fünf Gran des auf eben beschriebene Art erhaltenen bernsteinsauren Eisenoxyds in staubig trocknen Zustande wurden mit 6 Unzen Wasser in einem geräumigen Glase eine halbe Stunde gekocht. Die Auflösung wurde möglichst

heiß filtrirt. Der unaufgelöste Rückstand wog auf dem Filtrum 2 Gran. Die 4 Unzen betragende Auflösung, welche sehr schwach röthlich gefärbt war, wurde in einem Porcellainschälchen bey mäßiger Wärme verdunstet. Zu meiner großen Verwunderung erhielt ich hierdurch ein 3 Gran betragendes strahliges Salz, welches durch eine nicht zu wägende sehr geringe Menge Eisenoxyd verunreinigt zu seyn schien, und sich bey der damit vorgenommenen Untersuchung als Bernsteinsäure verhielt. Die Untersuchung des rothbraunen Rückstandes bestätigte die offenbar erfolgte Zerlegung des bernsteinsauren Eisenoxyds beym Sieden mit reinem Wasser: denn durchs Glühen schwoll er weder auf, noch stieß er saure oder branstige Dämpfe aus; ein leichtvorübergehendes Glimmen deutete bloß auf eine Spur noch anhängender Bernsteinsäure hin, und durchs Glühen hatte derselbe einen nur unbedeutenden Verlust erlitten; er sah fast stahlgrau aus, gepulvert aber helle rothbraun.

Das auffallende Resultat dieses Versuchs mußte mich veranlassen es noch näher zu prüfen.

6. Bey Wiederholung desselben mit 10 Gran des bernsteinsauren Eisenoxyds zeigten sich dieselben Erscheinungen. Die Säure löste sich mit einem kleinen Theil des Oxyds auf, den sie bey nachherigem Verdunsten größten Theils noch wieder absetzte, und das Eisenoxyd blieb mit einem geringen Theil Bernsteinsäure verbunden zurück. Alles zusammen genommen betrug es geglüht, wobey es ein schwaches Glimmen zeigte, beynahe 4 Gran. Dies stimmt, wie man nachher sehen wird, sehr mit dem Resultat der auf trockenem Wege angestellten Analysen.

7. Das an den erwähnten Rückständen bemerkte, wiewohl nur schwache Glimmen beym Glühen derselben veranlaßte mich, diesen Rückstand auf Bernsteinsäure zu prüfen. Ich digerirte daher 8 Gran eines solchen durch Wasser erhaltenen Rückstandes mit einer Drachma reinem Ammonium 24 Stunden durch in mäßiger, und zuletzt ¼ Stunde durch in starker Wärme. Der Rückstand hatte nach dem Aussüßen und Trocknen nicht am Gewicht verloren. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab, nach Neutralisirung mit Salpetersäure und Versetzung mit salzsaurem Eisen-Oxyd, keinen Gehalt an Bernsteinsäure zu erkennen. Jener Rückstand wurde jetzt mit ein wenig Kalilauge und destillirtem Wasser gekocht. Er verlor dadurch ½ Gran am Gewicht und die abfiltrirte Lauge gab bei der vorigen Behandlung einen geringen Niederschlag. Die Farbe des Rückstandes war noch unverändert, und jene 7 Gran gaben durch Glühen, wobey sie kaum bemerkbar glimmten, 5 Gran Eisenoxyd von der Farbe des Rückstandes.

Nachdem mir nun diese Versuche das Verhalten des bernsteinsauren Eisenoxyds zum siedenden Wasser auf eine unerwartete [1]) Art gezeigt hatten, so suchte ich es auch bey einem Zustande mittlerer Temperatur auszumitteln; in welcher Absicht der folgende Versuch veranstaltet wurde.

1) Ein ähnliches Beyspiel einer solchen Zerlegung durch Wasser giebt Klaproth's Analyse des Honigsteins, aus welchem er durch Kochen mit Wasser die Säure ausschied. Im Allgemeinen schließen sich diese Beobachtungen an ähnliche Berthollet's an, und lassen sich nach diesen bei Aufmerksamkeit auf alle Umstände zum Theil vorausbestimmen. G.

8. Fünf Gran des mehrerwähnten bernsteinsauren Eisenoxyds wurden mit 4 Unzen destillirtem Wasser 12 Stunden der Stubenwärme zwischen 10 — 15° R. ausgesetzt und dabei das Gemenge öfters umgeschüttelt. Hierauf wurde durch ein gewogenes und vorher scharf getrocknetes Filtrum die Flüssigkeit vom Unaufgelösten geschieden. Nach genauester Trocknung des Filtrums nebst Inhalt fanden sich die 5 Gran bis auf einen unbedeutenden nicht genau zu bestimmenden Verlust, welcher keinen 8tel Gran betragen mogte, wieder, und hatten auch außerdem nicht die geringste Veränderung in der Farbe erlitten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun zur Trockne verdunstet. Nach einem einige Minuten gedauertem Sieden sonderten sich aus der vorher wasserklaren Flüssigkeit einige leichte Flocken, welche nach völligem Verdunsten derselben in der Porcellainschale nicht zu sammeln waren, und etwas freye Bernsteinsäure anhängend enthielten.

Außer allen Zweifel setzte dieser Versuch die große Schwerauflöslichkeit des bernsteinsauren Eisenoxyds in Wasser mittlerer Temperatur; denn wäre auch wirklich durch 4 Unzen Wasser $\frac{1}{4}$ Gran davon — wie es nicht der Fall war — aufgelöst worden, so erforderte dennoch 1 Theil bernsteinsaures Eisenoxyd 7680 Theile Wasser mittlerer Temperatur zu seiner Auflösung. In dieser Hinsicht würde sich daher der Anwendbarkeit dieser Scheidungsmethode des Braunsteins vom Eisen nichts entgegensetzen, und man hat nur beym Gebrauch derselben darin sich in Acht zu nehmen, daß man das Erhitzen der Flüssigkeiten, mit welchen das bernsteinsaure Eisenoxyd in Berührung ist, mög-

lichst vermeide; sonst dürfte dadurch leicht ein Rechnungsfehler entstehn.

Es war nun zu untersuchen, wie sich das bernsteinsaure Eisen beym Glühen verhalte, und ob dadurch der Gehalt des Eisenoxyds genau bestimmt werden könne, und man nicht zur Zerlegung durch Alkalien seine Zuflucht nehmen dürfe. Es wurden daher

9. 50 Gran staubigtrocknes bernsteinsaures Eisenoxyd in einem Porcellaintiegelchen der Glühhitze ausgesetzt. Es schwoll außerordentlich auf und entglimmte, und nach vollendetem Glimmen blieb ein dunkelbraunrother Rückstand, $19\frac{1}{4}$ Gran schwer, welcher sich völlig in reiner Salzsäure auflöste.

Dieses Resultat, zufolge welchem 100 Gran der gedachten Verbindung gleich sind $38\frac{1}{2}$ Gran rothem Eisenoxyd, trifft beynahe ganz mit dem überein, welches ich oben bey Gelegenheit der Zusammensetzung des bernsteinsauren Eisenoxyds erhielt, wo 100 Gran rothes Eisenoxyd 256 Gran bernsteinsaures Eisenoxyd in staubigtrocknem Zustande lieferten; woraus sich ergiebt, daß 100 Gran bernsteinsaures Eisenoxyd in gedachtem Zustande $39,\frac{1}{6}$ Gran oder fast $\frac{2}{5}$ Theil rothes Eisenoxyd enthalten. Dieses Resultat weicht sehr von dem durch Klaproth erhaltenen [2]) ab, welcher aus 62 Gran bernsteinsaurem Eisenoxyd 35 Gran noch dazu unvollkommenes Eisenoxyd erhielt, da jene Menge nach meinen Versuchen nur $23\frac{3}{8}$ Gran enthalten

2) Dessen Beyträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper, 3r Band, Seite 63, Zeile 9 bis 18.

konnte. Wenn diese große Abweichung nicht in Umständen gegründet ist, welche auf die oben gezeigte Zersetzbarkeit des bernsteinsauren Eisens Bezug haben, so weiß ich sie in der That nicht zu entscheiden. Denn daß das vollkommen oxydirte Eisen in so sehr verschiedenen Verhältnissen mit der Bernsteinsäure sich verbinden sollte ist kaum zu glauben.

Aus dem eben erwähnten mit Sorgfalt angestellten Versuch und den hier angeführten anderweitigen Resultaten ergiebt sich ferner noch, daß sich das Eisenoxyd nach dem Verbrennen des bernsteinsauren Eisenoxyds in keinem merklich geringer oxydirten Zustande befinde, als der ist, in welchem es sich während seiner Vereinigung mit der Bernsteinsäure befand. Es folgt daraus, daß man den Gehalt des vollkommnen Eisenoxyds in einer erhaltenen Menge bernsteinsaurem Eisenoxyd entweder durch Berechnung, mit Zugrundelegung des oben aufgefundenen Verhältnisses, oder durch Verbrennung bestimmen könne. Muß man das Eisen in unvollkommen oxydirtem Zustande in dem untersuchten Fossile oder einer andern Substanz ansehen; so ist es freilich nöthig, das erhaltene Eisenoxyd durchs Glühen mit Fett zu desoxydiren und den Gehalt in einem solchen Zustande zu bestimmen.

10. Fünf Gran bernsteinsaures Eisenoxyd wurden mit einer Drachma reiner Salzsäure von 1,120 Eigenschwere übergossen und damit einige Minuten geschüttelt. Es löste sich hierdurch beynahe alles auf, und durch geringes Erwärmen verschwand jede Spur von noch Unaufgelöstem. Durch Ammonium wurde das Eisen wieder mit der Bernsteinsäure vereinigt abgeschieden. Derselbe Erfolg

fand bey längerer Erhitzung statt, wie die Salzsäure mit 4 und 16 Theilen Wasser verdünnt wurde.

11. Fünf Gran bernsteinsaures Eisenoxyd wurden mit 1 Drachma reiner Salpetersäure von 1,220 Eigenschwere einige Zeit geschüttelt. Das Gefärbtseyn der Säure zeigte die Statt gefundene Aufnahme einer geringen Menge gedachter Verbindung. Durch Erhitzung erfolgte die Auflösung sogleich. Mit achtfacher Menge Wasser verdünnt, wirkte die Säure nicht stark darauf, durch Erwärmung aber erfolgte die Auflösung reichlich.

Diese Versuche zeigen: daß das bernsteinsaure Eisen selbst in mäßig verdünnten Säuren, ziemlich leicht auflöslich sey und es geht daraus die Nothwendigkeit hervor, mit Sorgfalt die von Gehlen vorgeschriebene Neutralisirung der Auflösung, aus welcher man das Eisen durch ein bernsteinsaures Alkali fällen will, zu veranstalten, um die Auflöslichmachung des gebildeten bernsteinsauren Eisenoxyds und die daher entstehenden Irrthümer zu vermeiden.

Nach Vollendung dieser mir vorgesetzten Vorprüfungsarbeiten, welche mir der Gegenstand dieser Arbeiten werth zu seyn und nöthig zu machen schien, schritt ich nun zur eigentlichen Prüfung der mehrerwähnten Scheidungsmethode selbst; welche sowohl bey einer kleinen Menge Eisenoxyd gegen viel Braunsteinoxyd als auch umgekehrt zu veranstalten war.

12. 100 Gran Braunsteinoxyd wurden mit 3 Gran des Eisenoxyds in reiner Salzsäure durch Beyhülfe der Wärme aufgelöst, in demselben Gefäße, worin die Auflö-

sung vorgenommen worden war mit 4 Unzen destillirtem Wasser verdünnt und durch reines Ammonium die vorstechende Säure völlig neutralisirt. Jetzt wurde so lange eine Auflösung des bernsteinsauren Natrum hinzugefügt, als noch eine Spur von Trübung entstand. Der entstandene Niederschlag wurde sogleich auf einem wohlgetrockneten gewogenen Filtrum mit aller Genauigkeit gesammelt und mit aller möglichen Vorsicht ausgesüßt, um es sowohl von jeder Spur von Salzigkeit, welche einen Irrthum ins Resultat bringen könnte, zu befreyen, als auch nichts zu verlieren. Es wurde dadurch nach genauester Sammlung an staubigen bernsteinsauren Eisenoxyde 7 Gran erhalten. Das scharf getrocknete Filtrum hatte einen Zuwachs von noch nicht völlig $\frac{1}{3}$ Gran erhalten. Im Tiegel bis nach vollendetem Glimmen geglüht lieferten jene 7 Gran, etwas weniges mehr als $2\frac{3}{4}$ Gran. Rechnen wir hierzu die Spur im Tiegel ohngeachtet aller Sorgfalt hängen gebliebenes und den Zuwachs welchen das Filtrum erhalten hatte, so findet sich beynahe sämmtliches in diesen Versuche angewendetes Eisenoxyd wieder, und es ergiebt sich daraus die Wahrscheinlichkeit, daß nur eine sehr geringe Menge bernsteinsaures Eisen in der Flüssigkeit aufgelöst befindlich seyn könne. Diese Wahrscheinlichkeit wurde zur Gewißheit, als ich die Flüssigkeit, welche das salzsaure Braunsteinoxyd enthielt zur Trockne verdunstete, und durch 2 Unzen Wasser das salzsaure Braunsteinoxyd von einigen leichten Flocken auf dem Filter absonderte. Der Zuwachs nähmlich, welchen das Filtrum durch diese rothbraunen Flocken erhalten hatte, betrug nach genauester Aussüßung und Trocknung kaum $\frac{1}{4}$ Gran.

Die das Braunsteinoxyd enthaltende Flüssigkeit ließ durch kein Reagens einen Eisengehalt entdecken. Das durch die Glühung des bernsteinsauren Eisens erhaltene Eisenoxyd wurde mit Salzsäure von oben angeführter Eigenschwere aufgelöst, welches erfolgte, ohne daß sich die mindeste Spur von oxygenirter Salzsäure entwickelt hätte. Zum Beweis der gänzlichen Abwesenheit des Braunsteinoxyds.

Die Resultate dieses Versuchs beweisen sonach auf die unzweydeutigste Art die Genauigkeit des Erfolgs bey der Scheidung einer geringen Menge Eisenoxyd von einer grössern Menge Braunsteinoxyd, durch das bernsteinsaure Natrum, und die andern Erfahrungen stehen im genauesten Einklang mit denen, welche wir bey Prüfung des bernsteinsauren Eisenoxyds gemacht haben.

13. Funfzig Gran Eisenoxyd und 3 Gran Braunsteinoxyd, wurden in Salzsäure durch Hülfe der Wärme aufgelöst. Durch Zusatz von reinem Ammonium bis zu angehender Trübung wurde die Auflösung vollkommen neutralisirt, hierauf bis keine Trübung mehr erfolgte eine Auflösung des bernsteinsauren Natrums hinzugefügt; welchen Zeitpunkt zu treffen, wegen des so sehr aufgequollenen Zustandes des bernsteinsauren Eisens, einige Tage Zeit erforderlich waren. Nach vollständigem Auswaschen wurde der Niederschlag auf dem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und getrocknet. Staubigtrocken betrug er mit Einschluß von 5 Gran auf dem Filtrum zurückgebliebenen 129 Gran. Die Manganesium haltenden Flüssigkeiten waren durch das nöthig gewordene öftere Aussüßen bis auf 24 Unzen angewachsen. Ich verdunstete sie zur Trockne und

löste den salzigen Rückstand wieder in 2 Unzen destillirtem Wasser auf. Nach dem Filtriren dieser Auflösung blieb auf dem gewogenen Filter kaum $\frac{1}{4}$ Gran wiegendes Eisenoxyd. Die Flüssigkeit wurde nunmehr durch reines Ammonium zerlegt und solches im Ueberschuß hinzugefügt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde auf einem scharf getrockneten Filter gesammelt, auf das sorgfältigste nebst dem Filter ausgesüßt und scharf getrocknet. Der möglichst vom Filtrum abgesonderte braungelbe Niederschlag betrug 2 Gran; schnell durchglüht verlor solcher noch nicht völlig $\frac{1}{4}$ Gran. Das scharf getrocknete Filtrum hatte einen Zuwachs von 1 und noch nicht völlig $\frac{1}{4}$ Gran erhalten, welches Quantum, ohne sehr zu irren zu etwas mehr als 1 Gran im geglühten Zustande angenommen werden darf. Sonach hätten wir unsern Braunstein bis auf noch nicht völlig $\frac{1}{4}$ Gran Verlust wieder. Wer diese Art Arbeiten kennt, wird sich über diesen unbedeutenden Verlust nicht wundern [3]); der durch etwas, ohngeachtet der sorgfältigsten Aussüßung bey dem aufgequollenen bernsteinsauren Eisenoxyd zurückgebliebenes salzsaures Manganesium oder durch ein geringes Mehr oder Weniger im Glühen entstehen kann. Es war nun noch zu untersuchen, ob das erhaltene Manganesoxyd auch frey von Eisen sey; es wurde daher in Salzsäure aufgelöst, die helle Auflösung durch reines Ammonium neutralisirt, in 3 Theile getheilt und durch geistige Gallapfeltinktur, blausaures Kali und bernsteinsaures Natrum

3) Er kann auch zum Theil durch die Ausscheidungsart des Manganesoxyd vermittelst Ammonium bewirkt worden seyn, denn dieses löst etwas Manganesoxyd auf. G.

geprüft. Die Resultate dieser Prüfungen erlaubten mir nur auf eine kaum merkliche Spur von Eisen zu schließen, welches unstreitig noch von einem kleinen Hinterhalte bernsteinsauren Eisens, welches durch etwas freye Bernsteinsäure auflöslich gemacht wurde, herrührt, und höchst wahrscheinlich durch nochmahliges Sieden mit destillirtem Wasser bis zum völlig Unmerklichen abzuscheiden gewesen seyn würde.

Betrachten wir den Erfolg aller dieser Versuche, so müssen wir gestehen, daß Braunstein und Eisen nach Gehlens Methode auf eine Art von einander geschieden werden können, welche keinen Wunsch übrig läßt, diese Stoffe mögen nun in einem Verhältnisse bey einander seyn, wie sie wollen; und gewiß wird keiner, der eine solche Scheidung vorzunehmen hat, wieder seine Zuflucht zu den ältern minder vortheilhaften Verfahrungsarten nehmen.

So sehr sich nun die gedachte Methode in Hinsicht der Scheidung des Eisens vom Manganesium bewährt hat, so bald diese beyden Substanzen allein mit einander verbunden sind; so vorsichtig wird man doch seyn müssen, wenn man dieses Fällungsmittel des Eisens weiter ausdehnt. Man hat dabey immer darauf Rücksicht zu nehmen, wie Klaproth in ähnlichen Fällen gethan hat, ob in der zu zerlegenden Mischung nicht noch andere, mit der Bernsteinsäure ähnliche schwerauflösliche Mischungen bildende, Substanzen, vorhanden sind. Wirklich machte auch Herr Gehlen die Erfahrung, die er mir mittheilte, daß außer mehreren Metallen auch verschiedene Erden und unter andern die Thonerde im Wasser ebenfalls sehr schwerauflösliche Verbindungen mit der Bernsteinsäure eingiengen; und

deshalb angestellte Versuche zeigten mir ebenfalls, daß salzsaurer Baryt, Strontion, Kalk und Thon; salpetersaures Silber, Quecksilber, Kupfer, Uran, salzsaures Zinn, essigsaures Bley, schwerauflösliche Niederschläge gaben, salzsaure Talkerde, salzsaures Zink, schwefelsaures Silber, Nickel und Kobalt aber nicht gefällt wurden. Außer diesen Umständen aber können nach Gehlen's Erfahrungen auch noch andere eintreten, welche in manchen Fällen diese Scheidungsmethode des Eisens unzulänglich machen; z. B. complicirte Verwandtschaftsäußerungen, die verschiedenen Neutralitätsstuffen, auf denen mehrere Körper mit Säuren vorkommen ꝛc., auf welche daher jeder geschickte chemische Analytiker Rücksicht nehmen, und durch Gegenversuche die Zulänglichkeit oder Unzulänglichkeit dieser Methode in bestimmten Fällen ausmitteln wird.

Die vorzüglichsten Resultate dieser Untersuchungen sind sonach:

Erstes. Die Methode Eisen und Braunstein durch die bernsteinsauren Alkalien von einander zu trennen, welche die Chemie Herrn Gehlen verdankt, entspricht allen Anforderungen, welche man an ein gutes Absonderungsverfahren zu machen berechtigt ist; wodurch nothwendiger Weise die bisher bekannten unvollständigen Verfahrungsarten unnütz und entbehrlich gemacht werden müssen. Man wird immer zu richtigen Resultaten gelangen, wenn man nur die möglichste Oxydation des Eisens, die genaueste Neutralisation der zu vermischenden Verbindungen, die Abdampfung der Flüs-

sigkeiten, welche einen kleinen Hinterhalt von bernsteinsaurem Eisenoxyde enthalten, zur Abscheidung desselben nicht vernachlässiget, und bey der Aussüßung des bernsteinsauren Eisenoxyds die Anwendung des heißen Wassers oder Erhitzung des Gemisches vermeidet: weil durch letzteres Verfahren viel Bernsteinsäure frey wird, welche einen Theil Eisenoxyd leicht auflöslich macht, und dadurch der Berechnung entzieht, oder wenigstens unnöthige Umstände zu dessen völliger Abscheidung verursacht.

Zweytes. Das bernsteinsaure Eisenoxyd wird durchs Sieden mit einer beträchtlichen Menge reinem Wasser größten Theils zerlegt, wobey das Eisen mit einer kaum darzustellenden Menge Bernsteinsäure abgeschieden wird, und die Flüssigkeit die Bernsteinsäure mit einer sehr geringen Menge Eisenoxyd enthält.

Drittes. Das staubig trockne bernsteinsaure Eisenoxyd enthält an braunrothen Eisenoxyd 0,385.

24.

Ueber die Analyse der thierischen Concretionen; die Anzahl, die verschiedene Beschaffenheit und die unterscheidenden Kennzeichen derjenigen Substanzen aus denen sie zusammengesetzt sind, so wie über die Verschiedenheit der bey Menschen vorkommenden in Vergleich gegen die in Thieren gefundenen.

Von A. F. Fourcroy und N. Vauquelin.

Aus mehreren Abhandlungen des erstern zusammengestellt [1]),

von Adolph Ferdinand Gehlen.

Vergebens sucht man bis zum Jahr 1776 in den Annalen der Chemie und Medicin nach genauen Begriffen über

1) 1. Mémoire sur l'analyse des calculs vrinaires humains, et sur les divers matériaux, qui les forment. Lu le 6. Vendemiaire an 7. In den Mémoires de l'institut national; sciences phys. et mathémat. Tom. IV. An XI. Pag. 112 — 150.

2. Mémoire sur le nombre, la nature et les caractères distinctifs des différens matériaux, qui forment les calculs, les bézoards et les diverses concrétions des animaux. In Annales du Muséum national d'histoire naturelle Tom 1. Page 93 — 112.

die innere Beschaffenheit der steinigen Concretionen, die sich in den Körpern der Thiere erzeugen. In dem Zeitraum von Galen bis Hales findet man nur mehr oder weniger lächerliche Erdichtungen; selbst Van Helmont nicht ausgenommen, dessen so gepriesenes Werk de Lithiasi zwar zeigt, daß sein Verfasser sehr viel Geist, aber auch eine viel zu ausschweifende Einbildungskraft besessen habe und wenig Thatsachen darbietet, auf welche sich die Kenntniß dieses Gegenstandes stützen könnte. Hales, der mit Scharfsinn die schon alte Vergleichung des Blasensteins mit dem Weinstein verfolgte, lehrte dadurch nicht besser seine Natur kennen. Seitdem verbreiteten Viele, welche zum Theil ex professo über denselben schrieben nur Irrthümer und Hypothesen, die von Zeit zu Zeit durch einige nützliche Ansichten oder geistreiche Darstellungen bezeichnet waren.

Im Jahr 1776 machte Scheele eine Entdeckung, welche unter denen der animalischen Chemie, die das Ende des 18. Jahrhunderts berühmt machen werden, eine der ausgezeichnetsten ist. Er fand, daß die menschlichen Blasensteine aus einer eigenthümlichen festen Säure beständen, welche Blasensteinsäure genannt wurde und für die jetzt der Name Urinsäure angenommen ist. Als Scheele diese noch nicht nach Verdienst genug geachtete Entdeckung machte, begieng er zugleich einen Irrthum, der um so auffallender ist, als man selten einen in den Werken dieses

3. Observations sur les calculs des animaux, comparés à ceux de l'homme. Annales du Muséum etc. T. II, P. 201 — 209.

Chemikers findet, indem er nämlich jene Säure für den alleinigen und einzigen bildenden Stoff aller menschlichen Blasensteine hielt. Auf dem Standpunkt, auf den unsere vielfältigen Untersuchungen uns gestellt haben, können wir nicht begreifen, wie ein in Versuchen so geschickter und thätiger Mann als Scheele zwischen mehrern Urinsteinen, besonders denen mit glatter Oberfläche und von gelber Farbe, die in der That fast immer reine Urinsäure sind, und den aus weißen oder verschiedenartigen Schichten zusammengesetzten und mit maulbeerförmiger oder borstiger Oberfläche, welche aus von jener Säure sehr verschiedenen Substanzen bestehen, eine gänzliche Uebereinstimmung finden konnte: wenn wir nicht annehmen, daß dieser berühmte Chemiker nur sehr wenige Steine zerlegt habe.

Bergmann bestätigte Scheele's Entdeckung, ohne jedoch seinen Irrthum zu heben. Seit der Zeit aber machten mehrere Chemiker die Bemerkung im Allgemeinen, daß diese Säure nicht immer die menschlichen Blasensteine bilde. Diese Bemerkung war ein Keim, der mehrere nützliche Wahrheiten und wichtige Entdeckungen einschloß; er wurde aber bis jetzt nicht entwickelt, und es ist schwer einzusehen, wie die Chemiker, welche Scheele's Versuche wiederholten und dabey auf Resultate stießen, durch die sie zu jener Bemerkung veranlaßt wurden, wie Link, Walter der Sohn, Hartenkeil und besonders Pearson, welcher mehr denn 300 Steine zergliedert zu haben vorgiebt, während dessen er doch auf mehrere sehr ausgezeichnet verschiedene Gattungen derselben stoßen mußte, über die Verschiedenheit in der Mischung der Steine und die Beschaf-

senheit der verschiedenen Substanzen, die wir darin gefunden, nichts gesagt haben und nichts gesehen zu haben scheinen. Man kann dies nur daraus erklären, wenn man voraussetzt, daß ihre Untersuchung gewisser Maßen nur oberflächlich war, daß sie sich begnügten zu zeigen, daß die Blasensteine oft noch etwas anderes enthielten als Urinsäure, und glaubten, daß diese andere Substanz beständig phosphorsaurer Kalk sey, was um so natürlicher scheinen mußte, da dieses erdige Salz sehr reichlich im Urin enthalten und eine der am schwersten auflöslichsten und am leichtesten niederzuschlagenden Substanzen ist. Daher bemerkt man auch in Pearson's Abhandlung, daß sein Ausdruck über die in den Alkalien unauflösliche Materie der Urinsteine zweifelhaft und selbst ungewiß ist; er sagt oft: sie habe ihm phosphorsaurer Kalk zu seyn geschienen.

Wir konnten daher nur durch eine genaue Zerlegung, durch sehr sorgfältige und so weit, als es der gegenwärtige Zustand der Chemie erlaubte, getriebene Versuche auf andere Resultate geführt werden; und eben weil wir unsere neuen Untersuchungen in der Absicht anstellten, mehr zu sehen, weiter als vorher in die Natur der thierischen Concretionen zu dringen, wurden wir auf Entdeckungen geleitet, von denen wir nicht die mindeste Vorkenntniß haben konnten. Man mußte dabey in gewisser Hinsicht die breitgetretenen Stege, die man gewöhnlich bey dieser Analyse zu verfolgen pflegte, verlassen; es war nicht hinreichend, sich bloß mit der Untersuchung durch kaustische Lauge und Salpetersäure wie bisher fast ausschließlich geschah, zu begnügen: sondern es war vor Allem nöthig, hinter einander mehrere

gelben bis ins marmorirte Röthliche der Rhabarber oder China gehen.

Sie zeigt auf der Außenfläche eine sanfte Politur, welche der des Marmors oder Serpentins ähnlich ist.

Sie ist spröde und selbst sehr zerbrechlich, der geringste Schlag schuppt sie ab; wenn sie auf die Erde fällt, springt sie in zahlreiche Stücke. Man kann sie leicht in ein blaß- oder etwas orangegelbes Pulver verwandeln. Sie besitzt weder merklichen Geruch noch Geschmack.

Sie kommt in der Blase und in den Nieren des Menschen unter allen Größen vor, vom Gries bis zu einer kleinen Melone; in sphärischer, sphäroidischer, kreisförmiger, abgeplatteter, herz- und nierenförmiger, tetraedischer, kubischer, ästiger und bohnenförmiger Gestalt und in der Gestalt eines in der Mitte verdünnten Cylinders. Die kubische oder tetraedrische Gestalt entsteht durch Reibung und wird nur dann wahr genommen, wenn mehrere Steine von 3 — 4 bis mehr denn 100 in der Blase vereinigt sind.

Chemische Eigenschaften. Die Urinsäure schwärzet sich auf glühenden Kohlen, ohne zu schmelzen, und dunstet den Geruch nach angebrannten Knochen aus; durch Destillation giebt sie kohlen- und blausaures Ammonium.

In kaltem Wasser ist sie beynahe unauflöslich; das siedende löst einige 1000 Theile seines Gewichts davon auf und läßt beym Erkalten beynahe Alles in kleinen Krystallen von blässerer Farbe als vorher wieder fallen.

Die schwachen und selbst einige der stärkern Säuren greifen sie nicht an. Die concentrirte Salpetersäure löst sie

mit Hülfe der Wärme auf, wandelt sie in Klee- und Blausäure um, und giebt ihr beym Verdunsten eine glänzend nelkenrothe Farbe. Die oxygenirte Salzsäure verwandelt sie fast gleich in Aepfelsäure und zuletzt bewirkt sie, daß ein Theil derselben in Harnstoff übergeht.

Die concentrirten Auflösungen des kaustischen Kali und Natrum erweichen sie zu einer Art von Seife und lösen sie auf Zusatz von etwas Wasser ganz auf; aus welchen Auflösungen sie durch alle Säuren selbst durch die Kohlensäure als ein weißes sehr feines Pulver gefällt wird. Jene Laugen sind demnach die wahren und einzigen Auflösungsmittel der Steine, die aus Urinsäure bestehen.

Man hat diese Säure nur noch im Urin des Menschen gefunden; kein Thier hat dieses eigenthümliche Product der Animalisation dargeboten. Sie ist im Urin fast aller Menschen enthalten und bildet die kleinen rothen Krystalle, welche sich in den Gefäßen, worin man ihn auffängt, absetzen. Sie schlägt sich häufig als Pulver oder Flocken von Pfirsichblüthfarbe in dem am Ende von Fieberkrankheiten gelassenen oder von Aerzten sogenannten kritischen Urin nieder. Nur ein einziges Mahl glaubte der Bürger Vauquelin Urinsäure in einer Concretion zu erkennen, welche Vicq-D'Azyr ihm, als aus der Blase einer Schildkröte genommen, sandte; diese isolirte Thatsache verdient aber noch Bestätigung.

2. Urinsaures Ammonium.

Physische Kennzeichen. Das urinsaure Ammonium, dessen Gegenwart in den menschlichen Blasensteinen,

welche oft ganz daraus bestehen, vor uns unbekannt war, hat bisweilen ein dem der Urinsäure ähnliches Gewebe und dann sind seine fahlen oder milchkaffeefarbenen Schichten dünne und weniger merklich gestreift, oder fasrig als die der reinen Säure. Am öftersten hat dieses Salz eine weißgraue oder Perlfarbe, und ist von ziemlich dichtem Gewebe, welches nach dem Durchsägen in einigen Lagen glatt und glänzend, bey den meisten aber porös und zellig erscheint. Es hat keinen merklichen Geruch noch Geschmack.

Chemische Kennzeichen. Bey der ersten Einwirkung der Hitze vor dem Löthrohre giebt es Ammonium, welches sich sehr schnell entwickelt; nachher verhält es sich ganz wie die Urinsäure. Im Wasser ist es nicht merklich auflöslich, wird es aber durch einen Ueberschuß von Ammonium. Alle Säuren, selbst die schwächsten, nehmen das Ammonium daraus auf und stellen die reine Urinsäure dar; die kaustischen fixen Alkalien entbinden daraus sogleich Ammonium, welches sich dem Geruch sehr merklich macht. Dies letztere Kennzeichen in Verbindung mit der völligen Auflöslichkeit in kaustischer Lauge ist das unterscheidendste Merkmal des urinsauren Ammonium, weil nur dieses jene beyden Erscheinungen zu gleicher Zeit zeigt.

3. Urinsaures Natrum.

Diese Verbindung wurde zuerst von Herrn Tennant in London als der bildende Stoff der gichtischen Concretionen angekündigt. In unsern Analysen zeigte sich diese Substanz uns zwey Mahl und wir bemerkten daran folgende Kennzeichen.

Physische Kennzeichen. Sie kommt unter der Gestalt unregelmäßiger Fragmente vor, die ohne irgend eine krystallinische Anordnung eins an das andere geleimt sind; ihre Farbe ist mattweiß und ihr Korn grob, wie wenn sie schnell zusammengehäuft oder abgesetzt wäre. Sie besitzt keinen Geruch und einen nur schwachen faden Geschmack. Ihre Festigkeit ist gering, wiewohl sie nicht eigentlich zerreiblich ist; der Zusammenhang ihrer Theilganzen ist einem Pflanzengewebe ähnlich, besonders demjenigen der Champignons oder des Agaricus, auch läßt sie sich zusammendrücken. Schneidet man sie mit einem Messer, was leicht angeht, durch, so zeigt sie auf dem Schnitt eine glänzende sanfte Oberfläche, wenigstens auf den dichtesten Stellen.

Chemische Kennzeichen. Das urinsaure Natrum ist auf glühenden Kohlen und vor dem Löthrohre nicht schmelzbar, schwärzet sich aber sogleich und verkohlt sich schnell. Es stößt einen dicken stinkenden Dampf aus, wie gerbstetes Fleisch. Seine Kohle ist tief schwarz und wenig voluminös; sie giebt, wenn man sie stark calcinirt hat, blausaures und kohlensaures Natrum.

Es ist im Wasser nicht merklich auflöslich; läßt man es aber damit sieden, so giebt es ihm ein seifenhaftes Ansehen. Die Flüssigkeit zeigt dicken Schaum auf der Oberfläche und einen faden Geruch, welcher dem Geruch gekochter und noch warmer Bänder und Flechsen ähnlich ist. Man zieht auf diese Art eine gallertartige Substanz aus, die einen großen Theil dieses Concrets auszumachen scheint.

Kaustisches Kali macht es auflöslich; Säuren entziehen ihm das Natrum und sondern die Urinsäure ab.

Man hat diese Substanz nur noch in den gichtischen Gelenkabsätzen gefunden.

4. Phosphorsaurer Kalk.

Physische Kennzeichen. Die Concretionen, deren Basis er ausmacht, kommen unter drey verschiedenen Gestalten vor: Theils haben sie eine harte knochenartige Beschaffenheit, sind aus vielen kleinen, körnigen, grau oder gelblich gefärbten, sehr fest zusammenhängenden Körpern zusammengesetzt und, wie Knochen, einer wirklichen Politur fähig, wohin die Steine angeblich aus der Zirbeldrüse, den Thränen-, Speichel- und andern Drüsen gehören, Theils zeigen sie sich in dünnen, concentrischen, matt weißen Lagen, die leicht trennbar und zerreiblich sind, wie in den menschlichen Blasensteinen die von dieser Beschaffenheit sind; Theils haben sie bisweilen die Dichtigkeit, die Härte und beynahe auch das organische Gewebe des Elfenbeins, verbreiten beym Sägen den Geruch desselben und nehmen seine schöne Politur an, von welcher Art man sie in einigen Verknöcherungen weicher Theile und in einigen Abänderungen von Bezoaren findet.

Chemische Kennzeichen. Die chemischen Kennzeichen dieser Concretionen unterscheiden sie von allen übrigen ähnlichen Zusammensetzungen. Sie schwärzen sich Anfangs vor dem Löthrohr unter Aushauchung eines leichten thierischen Geruchs; nachher werden sie weiß und zerreiblich. Die Alkalien greifen sie nicht an; in Schwefelsäure

sind sie unauflöslich; durch Salpeter- und Salzsäure werden sie leicht aufgenommen. Letztere Auflösungen werden durch Kali, Natrum und selbst das Ammonium gefällt, der Niederschlag ist immer phosphorsaurer Kalk. Sauerkleesäure oder sauerkleesaures Ammonium fället aus diesen Auflösungen unauflöslichen sauerkleesauren Kalk und auf letztere Weise kann man die Gegenwart des Kalks in diesen Concretionen darthun. Um die der Phosphorsäure auszumitteln, werden sie mit Schwefelsäure behandelt; man gießt das Flüssige ab und verdampft es. Es wird dick wie Honig, bläht sich auf, schmilzt zu glasigen Kügelchen und giebt mit Kohle Phosphor. Diese Versuche können im Kleinen vor dem Löthrohr angestellt werden.

Der phosphorsaure Kalk kommt nie in der Blase und den Nieren der vornehmsten Hausthiere vor. Die Nieren- und Blasensteine des Pferdes, des Ochsen, des Schweins, selbst des Kaninchen und der Ratte, bey denen sie vorzüglich häufig sind, zeigten bey den Analysen nur kohlensauren Kalk mit thierischer Substanz, welche als Bindungsmittel dient. Diese Entdeckung blieb für uns keine isolirte und unfruchtbare Thatsache. Indem wir sie mit den Resultaten verglichen, welche uns die Analyse des Urins vom Pferde, Kameel, dem Elephanten, Schafe und Kaninchen darbot, bey denen allen er eine ähnliche Beschaffenheit und gleiche chemische Charactere zeigte, fanden wir eine lichtvolle und wichtige Analogie zwischen beyden. Dieser Urin enthält nähmlich nie phosphorsaure Salze mit erdiger oder alkalischer Basis. Der freywillige Satz, den man so häufig und so reichlich in den Pferde- und Viehställen und auf dem

Pflaster an den Stellen, wo Pferde einige Zeit verweilt haben, findet, ist bloß kohlensaurer Kalk; es können daher auch ihre Nieren und Blasensteine nur aus dieser Materie gebildet seyn. Auf der andern Seite haben wir phosphorsauren Kalk in dem Rückstande des Pferdeschweißes gefunden, der, wie bekannt, eine schwache graue Kruste auf ihrer Haut bildet, und täglich beym Striegeln der Pferde losgemacht wird. Die Natur bedient sich hier also eines ganz andern Weges, um den Ueberschuß an phosphorsaurem Kalk auszuleeren.

Unter den in naturhistorischen Sammlungen aufbewahrten Concretionen der Thiere oder Bezoaren giebt es jedoch eine große Menge von weißen, grauen, gelblichen oder grünlichen Steinen verschiedener Größe, am gewöhnlichsten jedoch von der eines Tauben- bis zu der eines Hühnereys, welche alle vorzüglich aus phosphorsaurem Kalk bestehen. Von gleicher Art sind größten Theils auch diejenigen, welche in vor Alters errichteten Droguereyhandlungen unter dem Namen der occidentalischen Bezoare vorkommen. Ich habe in keinem naturgeschichtlichen Werke etwas über den Ursprung dieser Steine gefunden, deren größte Zahl gelblich grau, und von dem Umfang und der Gestalt eines Taubeneys ist. Obgleich nun aber bey den Naturhistorikern gar keine genaue Anzeige ihres Sitzes, noch eine bestimmte Kenntniß ihrer Natur vorkommt, so läßt doch das, was wir über den Sitz und die Beschaffenheit der verschiedenartigen Steine bey den Hausthieren wissen, keinen Zweifel über den Intestinalursprung dieser occidentalischen Bezoare zu. Diese Concretionen kommen von der-

schiedenen Arten wilder Thiere, deren abweichende Wohnorter, Nahrungsmittel ꝛc. auf die Beschaffenheit derselben Einfluß haben, wie sie ihn auf die des Fleisches derselben, auf die Farbe der Haare und ihre Lebensart ausüben. Ihre Natur ist jedoch immer dieselbe; sie bestehen aus phosphorsaurem Kalk, selten aus saurem phosphorsauren Kalk. Bey dem Mangel an Beobachtungen über ihren Ursprung hat mir ihre Untersuchung selbst eine Thatsache dargeboten, die ihre Bildung in den Eingeweiden bestätigt: ich fand nähmlich im Mittelpunkt und als Kern derselben oft die Schalen von Früchten, kleine Zweige.

Ein sehr ausgezeichnetes Kennzeichen dieser occidentalischen Bezoare aus phosphorsaurem Kalk ist, daß sie aus glatten, gleichmäßigen, polirten, wenig zusammenhängenden Schichten bestehen, die durch den mindesten Stoß sich trennen lassen und zerbrechen. Jede Schichte ist aus unzählbaren sehr dicht zusammengedrängten Nadeln gebildet, welche mit der Axe des Concrets einen rechten Winkel bilden. Jene Schichten scheinen auf ihrer Oberfläche mit einem glänzenden Firniß überzogen zu seyn, der dunkler gefärbt ist als die Substanz der Nadeln selbst, und muthmaßen läßt, daß zwischen der Bildung einer jeden derselben, ziemlich lange Zwischenräume verstrichen, während welcher die Materie nicht anwuchs.

5. Saurer phosphorsaurer Kalk.

Physische Kennzeichen. Er hat in denjenigen Bezoaren, in denen er den Hauptbestandtheil ausmacht, die Form glatter Lagen, die ungleich dick sind, auf dem

Bruch mit nadelförmigen, krystallinischen, glänzenden Streifen versehen sind, wenig zusammenhängen und sich äußerst leicht zerbrechen lassen. Er zeigt einen etwas herben sauren Geschmack.

Chemische Kennzeichen. Er schmilzt für sich vor dem Löthrohr und verbreitet, indem er trocken wird, einen schwach aromatischen Geruch; er bildet eine glasige, weiße, undurchsichtige Kugel, die, wenn sie durch und durch roth glühet, eine phosphorische Flamme verbreitet. Er ist in kaltem Wasser auflöslich, noch mehr im warmen; durch das Erkalten scheidet er sich aus letzterm in kleinen glänzenden Flittern aus; die Auflösung röthet das Lacmuspapier. Uebrigens verhält er sich gegen die Säuren wie der phosphorsaure Kalk, und die Alkalien versetzen ihn sogleich in den Zustand des letztern, indem sie ihm die überflüssige Säure entziehen.

Wir haben ihn bis jetzt nur in einigen Intestinal-Bezoaren von Säugthieren gefunden.

6. Phosphorsaure Ammoniumtalkerde.

Physische Kennzeichen. Diese Verbindung ist eine der erkennbarsten und am meisten ausgezeichneten; dessen ungeachtet war sie bisher ganz unbekannt, sowohl unter den thierischen Producten überhaupt, wie ins besondere als Bestandtheil der thierischen Concretionen. Sie kommt unter zwey verschiedenen Formen vor, die beyde gleich ausgezeichnet sind: bisweilen in wirklichen prismatischen, weissen, halbdurchsichtigen Krystallen oder als eine Art von Tafeln, deren Ränder sehr hervorspringend sind und die auf

allen Seiten der Oberfläche der thierischen Concretionen anhängen, wie bey einigen menschlichen Blasensteinen, und bey den Bezoaren der Eingeweide des Pferdes, des Elephants u. s. w.; zu andern Zeiten zeigte sie sich in spathartigen, lamellenförmigen, halbdurchsichtigen Schichten, die mehr oder weniger dick sind und einen andern primitiven Stein aus Urinsäure oder einer andern Substanz bedecken. Diese Schichten haben so sehr das äußere Ansehen des Kalkspaths, daß Daubenton und Vicq-D'Azyr, die sie zuerst unterschieden und beschrieben haben, sie beynahe mit diesem Fossil verwechselten. Die phosphorsaure Ammoniumtalkerde ist sanft anzufühlen; sie läßt sich leicht in ein weißes, leichtes, voluminöses Pulver bringen, welches der Talkerde oder dem Mehl ähnlich ist. Sie hat einen süßlichen faden Geschmack, ohne die Trockenheit des phosphorsauren Kalks zu besitzen. Die chemischen Kennzeichen sind nicht weniger hervorstechend; auf Kohlen und vor dem Löthrohr schwärzt sie sich und haucht einen schwachen thierischen, nachher ammonischen Geruch aus und in großer Hitze schmilzt sie. In heißem Wasser ist sie auflöslich und krystallisirt daraus beym Erkalten. Die fixen Alkalien entbinden daraus Ammonium, scheiden Talkerde ab und bilden phosphorsaure Alkalien, die man leicht krystallisirt erhalten kann. Die Säuren lösen sie leicht und ohne Aufbrausen auf; hält man sie in etwas beträchtlichen Stücken in schwache Salzsäure getaucht, so bleiben nach einigen Stunden, die zur völligen Auflösung des Salzes hinreichen, häutige, leichte, weiche, durchsichtige Flocken zurück, die weit reichlicher sind und der vorigen Gestalt des Stücks viel näher kommen, als man dies beym phosphorsauren Kalk bemerkt.

Einer der ersten Steine, den wir mit Sorgfalt untersuchten, war, wie sich nach dem Durchsägen zeigte, aus zwey ihrem ganzen Aeußern nach sehr verschieden. Substanzen gebildet. Ueber einer von holzgelber Farbe, die den innern und größten Theil davon ausmachte, und in gleichartigen und regelmäßigen Schichten abgesetzt war, befand sich eine unregelmäßige, ungleich dicke, weiße, spathartige, blättrige Kruste von glänzendem Gewebe und beyde waren augenscheinlich durch eine andere Absetzungsart und bey einer verschiedenen Disposition des Urins gebildet worden. Nachdem sie sorgfältig von einander abgesondert waren, wurden sie einzeln untersucht: die innere Substanz wurde von kaustischer Natrumlauge vollständig und ohne Ammonium zu entwickeln aufgelöst, sie war demnach reine Urinsäure; die äußere wurde durch dieselbe Flüssigkeit nicht merklich aufgelöst, jedoch entwickelte sie Ammonium daraus, und verringerte sie etwas am Gewicht. Bey Prüfung dieser Substanz nach der Einwirkung des Alkali fand man, daß sie Talkerde enthielt, und die alkalische Lauge gab durch Behandlung mit Kalkwasser einen Niederschlag, der sich wie phosphorsaurer Kalk verhielt. Ein anderer Theil der weissen spathartigen Hülle dieses Steins wurde in Schwefelsäure aufgelöst und gab dadurch schwefelsaure Ammonium-Talkerde; von Salpeter- und Salzsäure wurde sie gleichfalls vollständig aufgelöst. Fixe Alkalien schieden aus diesen Auflösungen Talkerde, indem sie zugleich Ammonium entwickelten.

Dieser äußere weiße spathartige Theil war demnach phosphorsaure Ammoniumtalkerde, die vor uns noch kein

Chemiker weder in dem menschlichen Urin, noch in den Urinsteinen bemerkt hatte, und die wir damals nur noch in den Intestinalconcretionen des Pferdes angetroffen hatten. Seit dieser ersten Entdeckung haben wir sie so oft gefunden, daß man sie zu den häufigsten Bestandtheilen der menschlichen Blasensteine zählen kann, bey welchen sie bisweilen selbst auch den ursprünglichen Bildungsstoff ausmacht. Eine solche so ganz unerwartete Entdeckung mußte uns natürlich auf die animalische Chemie einen bedeutenden Einfluß zu haben scheinen. Man hatte bis dahin die Gegenwart der Talkerde in den Flüssigkeiten des menschlichen Körpers nicht einmahl gemuthmaßt, und nicht gewußt, daß sie unter den durch den Urin ausgeleerten Substanzen sey. Unser erstes war daher, sie in diesem aufzusuchen; wir fanden sie darin mit Phosphorsäure verbunden, nachher aber, wenn der Urin anfängt sich zu verändern und Ammonium erzeugt wird, als phosphorsaure Ammonium-Talkerde, welche weit schwerer auflöslich ist, und sich daher in hexaedrischen Prismen von einigen Millimetern in der Länge an den Wänden der gläsernen Gefäße, in denen man den Urin zur Beobachtung seiner Veränderungen aufbewahrt, absetzt, so wie unter der Haut, die sich oft auf dem lange aufbewahrten Urin bildet. Diese so leichte Fällungsfähigkeit, wenn die Disposition zur Bildung dieser dreyfachen Verbindung im Urin vorhanden ist, ist der Grund jener Steine von ungewöhnlichem Umfange und außerordentlichem Gewicht, die selbst den Steinschnitt unausführbar machen, wenn sie, wie es bisweilen geschieht, die Blase ganz ausfüllen.

Nachdem wir diesen neuen Bestandtheil der menschlichen

Harnsteine aufgefunden hatten, und uns nach wiederhohlten Untersuchungen kein Zweifel über seine Natur mehr übrig war, wir auch die Verfahrungsarten ausgemittelt hatten, um das Verhältniß seiner Bestandtheile genau zu bestimmen: so bemerkten wir, daß dieses Verhältniß, besonders in Hinsicht auf das Ammonium, in verschiedenen Steinen veränderlich war. Aber außer diesem abweichenden Verhältniß fanden wir auch bey unsern fortgesetzten Untersuchungen, daß das ganze Gemisch unter viererley Formen in den verschiedenen Steinen der menschlichen Urinblase vorkomme: 1. rein und abgesondert, bestimmte Schichten bildend; 2. mit phosphorsaurem Kalk verbunden; 3. in Verbindung mit Urinsäure, 4. oder mit beyden genannten Substanzen gemengt, was wir in der speciellen Geschichte derselben weiter ausführen werden. Unsere Arbeit zeigte uns auch, daß der erste Fall nur sehr selten eintrete, und daß die phosphorsaure Ammoniumtalkerde fast immer wenigstens mit phosphorsaurem Kalk verbunden sey. Gleichfalls fanden wir, daß eben so der letztere nie allein die Urinsteine bilde, sondern immer entweder von Urinsäure oder phosphorsaurer Ammoniumtalkerde oder von beyden zugleich begleitet sey.

Die phosphorsaure Ammonium-Talkerde bildet auch die Intestinalconcretionen, welche man sehr häufig in den Hausthieren findet, so wie in den wilden, die in Menagerien zergliedert werden. Vorzüglich kommen sie im Blinddarm vor; ihre Gestalt ist zugerundet oder eyförmig, ihre Größe sehr abweichend, gewöhnlich von der eines Hüner- bis zu der eines Straußeneys. Das Pferd ist dieser Art

von Steinen sehr unterworfen, und man findet bey ihm oft drey bis vier, die sich dann durch Reibung abnutzen und eine viereckige Gestalt annehmen. Sie sind gewöhnlich graulich und haben ein Haberkorn oder Heu zum Kern; sie bestehen aus prismatischen Strahlen ohne deutliche Schichten, und haben auf ihrer äußern Oberfläche unregelmäßige, abgestumpfte Krystalle, die durch kleine Höhlungen abgesondert sind. Im Museum verwahrt man mehrere ähnliche Bezoare vom Elephanten und Rhinoceros; sie sind braun oder grün und grau, oft aus Schichten von verschiedenen Farben zusammengesetzt und nehmen eine sehr schöne Politur an. Uebrigens sind sie auf dieselbe Art krystallisirt und von gleicher Mischung.

Wie wir zuerst die phosphorsaure Ammonium-Talkerde in einem Intestinalstein vom Pferde entdeckten, war mir diese Entdeckung und die Auffindung eines in thierischen Substanzen bisher unbekannten Salzes so unerwartet, daß ich mir seinen Ursprung nicht zu erklären vermochte, und ich vor zwölf Jahren in den Annales de Chimie die Meynung aufstellte, daß die Bildung des Steins bey jenem Pferde den ihm gereichten Arzeneymitteln zuzuschreiben seyn mögte, oder daß man darüber seine gänzliche Unwissenheit gestehen müßte. Ich blieb in dieser Verwirrung bis zum Sommer 1802. In dieser Zeit veranlaßten Untersuchungen über die Asche verschiedener Fütterungsgewächse, welche in der Absicht unternommen waren, um den phosphorsauren Kalk und sein Verhältniß darin aufzufinden, daß der Bürger Vauquelin und ich darin auch phosphorsaure Talkerde fanden, deren Menge bis über 0,01 betrug. Die

Gerste, der Hafer gehören dahin; die gebräuchlichsten Hülsenfrüchte enthalten weniger davon, jedoch immer noch genug, um auf die Bildung der steinigen Intestinalconcretionen Einfluß haben zu können. Wir sehen hier also einen sehr natürlichen Ursprung derselben. Es ist leicht zu begreifen, daß sich Ammonium genug bilden könne, um die phosphorsaure Talkerde der Fütterungsgewächse in phosphorsaure Ammonium-Talkerde umzuändern.

Nicht eben so leicht habe ich die Ursache der Bildung der oben erwähnten occidentalischen Bezoare einsehen können, die so häufig bey den Säugthieren und so selten oder fast gar nicht beym Menschen vorkommen. Die horizontale Stellung der erstern und die vertikale des letztern reicht nicht hin, um die Ursache dieser Erscheinung zu erklären. Die vegetabilischen Nahrungsmittel beyder enthalten phosphorsauren Kalk und die des Menschen selbst mehr, als die der Thiere. Ich habe auch nicht die besondere Ursache entdecken können, welche in bestimmten Fällen die Bildung der aus phosphorsaurem Kalk bestehenden und der aus phosphorsaurer Ammonium-Talkerde zusammengesetzten Bezoare bestimmt. Vielleicht würde man, kennte man die Thiere, welche die größte Menge der pharmaceutischen occidentalischen Bezoare, die, wie gedacht, aus phosphorsaurem Kalk in unzusammenhängenden Schichten bestehen, darreichen, eben so genau, wie diejenigen, von welchen die aus phosphorsaurer Ammonium-Talkerde gebildeten herkommen, leicht ihre Bildung und die Verschiedenheit ihres Ursprungs ergründen können. Die Naturgeschichte und Anatomie muß diesen Gegenstand aufhellen.

7.

7. Kleesaurer Kalk.

Physische Kennzeichen. Der thierische kleesaure Kalk hat von Außen eine fahle oder braune Farbe; die äußere Fläche ist ungleich, uneben, straubig, höckerig, bisweilen selbst stachlig. Wegen dieser unebenen, warzenförmigen Oberfläche und der längligrunden Gestalt hat man den daraus bestehenden Steinen auch den Namen Maulbeersteine gegeben. Im Innern ist er hart wie Elfenbein, läßt sich schwer sägen, wobey er sich erhitzt und den faden Geruch der Knochen und des stark geriebenen Zahnschmelzs verbreitet. Die durchsägte Fläche zeigt auf ihren gestreiften Flächen eine schöne und starke Politur, eine perlgraue Farbe, und concentrische Platten, die wie Schuppen aneinander gereiht sind, indem eine die andere bedeckt, wodurch die nach Außen vorspringenden Höcker der Concretion bestimmt werden, und sich Arten von Strahlen zeigen, die vom Mittelpunct ausgehen und sich nach dem Umkreise zu von einander entfernen.

Chemische Kennzeichen. Vor dem Löthrohr erhitzt brennt der kleesaure Kalk mit einem starken Geruch nach Leder; er schwärzt sich, stößt vielen Rauch aus, läßt sich leicht einäschern und giebt einen weißen Rückstand, der sich im Wasser auflöst und alle Eigenschaften des gebrannten Kalks zeigt. Im Wasser sind diese Concretionen nicht auflöslich; es entzieht ihnen aber durchs Sieden eine beträchtliche Menge gallertartiger Substanz. Schwache Säuren greifen sie nicht an; die etwas starke Salpetersäure aber löst sie auf. Die kaustischen Alkalien bewirken darin keine Veränderung; die kohlensauren aber zerlegen sie auf

nassem Wege, und auf diesem Wege kann man auf einmahl beyde Bestandtheile derselben darthun, indem sich kohlensaurer Kalk bildet, der unaufgelöst bleibt und ein sauerkleesaures Alkali, welches sich auflöst.

Nach Entdeckung der phosphorsauren Ammonium-Talkerde war uns keine überraschender, als die des sauerkleesauren Kalks, da wir nicht die leiseste Ahndung davon haben konnten. Obgleich wir ihn nachher sehr häufig fanden und er eine der ausgezeichnetsten und merkwürdigsten Abänderungen unter den menschlichen Urinsteinen bildet, so würde uns diese in der That sonderbare und unerwartete Entdeckung doch vielleicht entgangen seyn, wenn wir bey unsern Analysen nicht die möglichste Sorgfalt angewendet und sie mit einer Art von Eigensinn bis zur völligen Aufklärung verfolgt hätten. Vergebens machte uns die oben angegebene, ausgezeichnete äußere Beschaffenheit dieser Steine darauf aufmerksam, daß sie von den aus Urinsäure, aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammonium-Talkerde gebildeten verschieden seyn müßten: die bis dahin gewöhnlichen Zerlegungsmethoden mußten immer eine Verwechselung mit dem phosphorsauren Kalk veranlassen. Schon hatten wir diesen Irrthum bey einigen solchen Steinen begangen und sie für phosphorsauren Kalk, in einem in der That sehr merkwürdigen Zustande der Dichtigkeit, angesehen, und dieser Irrthum würde sich fortgepflanzt haben, wenn wir nicht bey einem derselben auf zwey bey andern Steinen bis dahin noch nicht bemerkte Thatsachen gestoßen wären.

Da die Urinsäure Anfangs den Hauptgegenstand unserer Untersuchungen ausmachte, so war das vorzüglichste

und mächtigste Wirkungsmittel, dessen wir uns dabey bedienten, eine kaustische Lauge. Fünf verschiedene Erscheinungen, die bey ihrer Anwendung, welche im bloßen Reiben des feingepülverten Steins mit der Lauge in gewöhnlicher Temperatur bestand, sich bemerken ließen, dienten uns dazu, die Natur des Steins und die Gegenwart einer oder mehrerer der bisher aufgefundenen Substanzen im Allgemeinen zu erkennen: 1. Der gepülverte Stein löste sich gänzlich auf, ohne den Geruch des Ammonium zu verbreiten und dann bestand er aus reiner Urinsäure; 2. Die Auflösung war vollständig, wie vorher, aber von einem sehr starken Ammoniumgeruch begleitet, und dies war die Anzeige von reinem urinsauren Ammonium; 3. Die Auflösung erfolgte nur zum Theil, und ohne Geruch nach Ammonium zu verbreiten, und dieser ziemlich seltene Fall zeigte ein Gemenge von Urinsäure und phosphorsaurem Kalk an, welche hier zugleich geschieden wurden; 4. Andere Mahle erfolgte auch eine nur unvollständige Auflösung, aber es entwickelte sich Ammonium und in diesem Fall war die Wirkung der Lauge gedoppelt: Auflösung der Urinsäure auf der einen, Zersetzung der phosphorsauren Ammonium-Talkerde auf der andern Seite. Der von der Lauge unaufgelöst gebliebene Theil zeigte sich als Talkerde, die durch Essigsäure aufgelöst, und durch kaustisches Kali daraus wieder gefällt wurde; die Lauge selbst enthielt Urinsäure und Phosphorsäure, wovon die erstere durch Salz- oder Essigsäure als ein krystallinisches Pulver, die letztere durch Kalkwasser gefällt wurde; 5. Endlich zeigte sich bisweilen durch Entbindung von Ammonium die Zersetzung eines ammonischen Salzes, aber die Lauge gab nachher keinen

in den Nierenconcretionen gefunden haben, sondern daß er sich stets in der Blase abzusetzen scheint, während doch die Urinsäure sich oft in den Nieren bildet oder absetzt, indem der gelbe, fahle, orange und rothe Nierensand ganz aus dieser Säure besteht.

Der sauerkleesaure Kalk hat sich uns in den Maulbeersteinen so standhaft gezeigt, daß schon allein ihr Aeusseres hinreicht, um über ihre Gegenwart zu entscheiden. Oft giebt aber dieser Maulbeerstein, der unter sehr verschiedener Größe, von einem und einem halben, bis zu sechs und acht Centimetern im Durchmesser, vorkommt, den Kern zu einem größern ab und ist von mehr oder weniger dicken Lagen von Urinsäure, oder der oben erwähnten phosphorsauren Verbindungen umgeben, und es ist selten, daß die menschlichen Blasenconcretionen von weißem kreideartigen Ansehen, besonders wenn sie die gewöhnliche Größe übersteigen, in der Mitte nicht einen Kern von Urinsäure oder kleesaurem Kalk zeigen; eben so enthalten auch die gelben oder holzfarbenen eyförmigen Steine, die man nach ihrem bloßen Ansehen leicht und sicher für Urinsäure erkennt, oft einen Kern von kleesaurem Kalk. Man kann daher nur erst nach dem Durchsägen bestimmt über die ganze Beschaffenheit des Steins urtheilen.

Außer in menschlichen Blasensteinen haben wir übrigens den kleesauren Kalk nicht weiter angetroffen.

8. Kohlensaurer Kalk.

Physische Kennzeichen. Er ist noch nicht in krystallischer Gestalt gefunden worden, auch zeigt er sich nicht

in regelmäßigen übereinander gedrängten Schichten, wie die meisten übrigen steinichten Materien; man findet ihn nur in der Gestalt unregelmäßiger Concrete, ohne bestimmte Oberfläche und Ausdehnung, und er zeigt unter seltsamen, bisweilen jedoch zugerundeten oder länglichen Formen, bloß ein Aggregat von körnigen Theilchen, die durch einen thierischen Leim verbunden sind. Am öftersten ist er weiß oder grau, bisweilen gelb oder fahl, selten braun oder röthlich und mit gold- oder silberglänzender Oberfläche.

Chemische Kennzeichen. Zwey Eigenschaften verbunden reichen hin, um den kohlensauren Kalk von allen andern Substanzen, welche die Steine und Concretionen bilden, zu unterscheiden: nähmlich, daß er nach vollständiger Einäscherung lebendigen Kalk zurück läßt, und sich in Salzsäure und Salpetersäure mit Aufbrausen leicht auflöst. Durch Kochen mit Wasser wird ihm die thierische Materie entzogen, welche darin mehr oder weniger reichlich vorhanden ist, und seine Theilchen zusammenhält, daher er dann seine Festigkeit verliert. Im papinianischen Topf wird er matt und zerreiblich.

Diese Verbindung, welche man seit so langer Zeit in den medicinischen Schriften als die einzige Basis der Concretionen in Menschen und Thieren angegeben hatte, haben wir doch nur in den Blasen- und Nierensteinen der Säugthiere angetroffen, besonders des Pferdes, des Ochsen und des Schweins.

9. Kieselerde.

Wenn uns nach den vielen so merkwürdigen Thatsachen, die sich uns bey der Analyse der menschlichen Blasensteine darboten, auch nichts mehr so sehr überraschend seyn mußte, so wird es doch gewiß sehr unerwartet seyn, zu erfahren, daß auch die sehr fein zertheilte, durch eine thierische Substanz gefärbte und mit sehr wenig phosphorsaurem Kalk gemengte Kieselerde als Bestandtheil derselben vorkomme. Sie scheint jedoch unter allen der seltenste zu seyn. Unter den sechshundert von uns zergliederten menschlichen Blasensteinen haben wir sie in zwey gefunden, wovon der eine noch dazu eine nur sehr geringe Menge enthielt. Der andere, welcher sie enthielt, befindet sich in der Sammlung der Ecole de médecine zu Paris, er gehört zu den zusammengesetzten Concretionen, und besteht aus fünf verschiedenen um einen Kern gebildeten Schichten. Die beyden äußern von weißer oder gelblicher Farbe, bestehen aus urinsaurem Ammonium und phosphorsaurem Kalk; die dritte von gelber Farbe, aus reiner Urinsäure gebildet, ist auf ihrer innern Fläche uneben und nach den unregelmäßig geblümten Umrissen der vierten und fünften gebildet, die blättrig und von gelbgrauer und braungelber Farbe waren und einen dichten, gelblichen, wie sie maulbeerförmig gebildeten, Kern einhüllten. Nach dem äußern Ansehen des Kerns und der beyden innern Schichten hielten wir sie Anfangs für einen Maulbeerstein, jedoch die gelbe und hellbraune Farbe, das Gewebe und das verschiedene äußere Ansehen ließen uns eine Abweichung vermuthen, die wir von irgend einer Beymischung zum kleesauren Kalk verursacht glaubten. Indem wir sie mit Lauge von kohlen-

saurem und kaustischen Kali behandelten, entwickelte sich nichts daraus und sie verloren auch nach langem Sieden nichts. Durch Rothglühen in einem silbernen Tiegel verloren fünf Decigrammen davon den dritten Theil ihres Gewichts, schwärzten und verkohlten sich unter Verbreitung eines thierischen Geruchs, der Rückstand aber zeigte keine Spur von Kalk. Es war demnach keine von den bisher gefundenen Substanzen. Der geglühete Rückstand gab beym Sieden mit Salzsäure nur eine kaum bemerkbare Spur von phosphorsaurem Kalk aus, der größte Theil blieb unaufgelöst. Hierauf wurde er im silbernen Tiegel mit vier Mahl so viel reinem gepülverten Natrum geschmolzen, die erkaltete Masse im Tiegel mit destillirtem Wasser aufgeweicht und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, welche Anfangs einen Niederschlag bewirkte, nachher alles klar auflöste. Durch gelindes Verdunsten, wurde die Auflösung zur durchsichtigen Gallerte; bis zur Trockne gebracht, blieb ein weißes Pulver zurück, welches nach dem Auswaschen mit vielem Wasser und Trocknen, körnig und rauh anzufühlen war und alle Eigenschaften der Kieselerde zeigte.

So selten wir sie auch gefunden haben, so beweist ihre Gegenwart in zwey menschlichen Blasensteinen wenigstens, daß sie in thierischen Substanzen nicht ganz fremd ist, und daß sie bisweilen in thierischen Flüssigkeiten übergehen könne. Wahrscheinlich kommt sie von Wässern oder einigen Nahrungsmitteln her, in denen diese Erde bisweilen häufiger und reichlicher enthalten ist, als man bis dahin geglaubt hatte. Uebrigens werden wir bey der Classifikation der verschiedenen Arten ausführlicher über die Quelle und die Natur dieser kieseligen Concretionen handeln.

10. Fettwachs.

Seit mehreren Jahren haben wir Fettwachs, Adipocire eine eigenthümliche concrete blige Substanz genannt, welche in verschiedenen thierischen Gemischen gefunden worden und in ihren Eigenschaften das Mittel zwischen Fett und Wachs hält, jedoch weder das eine noch das andere ist. Sie ist dem Wahlrath ähnlich, wiewohl sie sich auch hiervon durch weniger Trockenheit und einen höhern Grad von Schmelzbarkeit unterscheidet. Sie zeigt nach den Umständen bey ihrer Erzeugung und nach den Stellen des Körpers, wo sie gebildet wurde, einige Verschiedenheiten, und wir sprechen hier nur von derjenigen, welche den bildenden Stoff der Gallensteine in der menschlichen Gallenblase ausmacht.

Physische Kennzeichen. Dies Fettwachs kommt in jenen Gallensteinen oft in Gestalt glänzender talkartiger Blättchen vor, die weiß und rein, oder mit einer braunen färbenden Substanz bedeckt sind. Bisweilen findet es sich darin nur als kleine Flittern, welche diese Concretionen durchsetzen oder den Mittelpunkt davon einnehmen, und sich aus dem Alkohol, womit man sie erhitzt hat, in dem Maße, als er erkaltet, absetzen. Es ist sanft und fett anzufühlen. Wenn man es reibt und erhitzt, so giebt es einen faden Geruch von sich, welcher sich dem Geruch der Seife oder des Wallrats nähert. Es ist sehr leicht und schwimmt auf dem Wasser.

Chemische Kennzeichen. Es ist sehr schmelzbar, ungefähr in derselben Temperatur wie der Wallrat; während des Schmelzens nimmt es die Gestalt eines gelblichen

Oels an, in einer Temperatur über dem Schmelzpunkt erhebt es sich in Dämpfen und sublimirt sich wie das Wachs. Durch Destillation in offenem Feuer giebt es Wasser, Essig- und Fettsäure, so wie Kohlenwasserstoffgas. Durch Säuren erleidet es wenig Veränderung. Mit Alkalien verbindet es sich sehr leicht und wird dadurch in einen seifenartigen Zustand versetzt. Im Wasser ist es nicht auflöslich; wohl aber im Alkohol, mehr im warmen als im kalten, daher es sich beym Erkalten der Auflösung in glänzenden Krystallen zum Theil wieder herauskrystallisirt. Das Wasser fället es aus der Auflösung in Alkohol, auf die Art wie den Kampfer. Es löset sich auch in den fetten und selbst in etwas erwärmten flüchtigen Oelen auf.

Es ist bis jetzt nur noch in den Steinen der menschlichen Gallenblase gefunden worden. In den Gallenblasensteinen des Ochsen und einiger andern Säugthiere, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, ist es nicht vorhanden.

11. Thierisches bezoardisches Harz.

Geschichte desselben. Es giebt thierische Concretionen, die ganz oder zum Theil aus Harz bestehen und die man bisher nur unbestimmt, bloß in Hinsicht auf angebliche, beynahe wunderbare Tugenden kannte, als man vor beynahe einem Jahrhunderte die bezoardischen Arzeneymittel so hoch prieß. Dahin gehören die, wahrscheinlich aus Eingeweiden herrührenden Steine, welche man sonst und auch jetzt noch orientalische Bezoare nennt, und nicht mit den obenerwähnten occidentalischen zu verwechseln sind. Folgende sind die unterscheidenden Kennzeichen dieses Bezoarharzes.

Physische Kennzeichen. Die Außenfläche ist polirt wie Marmor oder Serpentin von dunkel- oder hellgrüner bisweilen brauner Farbe, oft geädert oder marmorirt. Bisweilen giebt es beym Reiben einen lebhaften scharfen oder aromatischen Geruch von sich. Es ist leicht zerbrechlich, auf dem Bruche glatt und glasig. Es läßt sich in sehr zerreibliche Schichten trennen, die weniger dunkel gefärbt sind als die äußere Oberfläche. Diese concentrischen eyförmigen Schichten sind fast immer gleich dick bis zum Mittelpunkt oder Kern zu, der bisweilen in einem Samen besteht, zum Beweise, daß sie in den Eingeweiden entstanden sind. Durch's Zerreiben geben sie ein fettes bliges Pulver.

Chemische Kennzeichen. Obgleich unsere Untersuchungen über diese Art der Concretionen noch nicht sehr weit getrieben sind, so reichen sie doch hin, um die Beschaffenheit des thierischen Harzes im Allgemeinen daraus zu erkennen, und seine Verschiedenheit von allen vorhergehenden Substanzen darzuthun. Die Substanz dieser Bezoare erweicht sich in der Wärme und schmilzt; vermittelst einer heißen Nadel kann man sie leicht durchstechen; sie verbreitet dabey einen starken, aromatischen moschusartigen Geruch, entzündet sich und brennt mit einem dicken Rauch. Das siedende Wasser wird dadurch gefärbt, obgleich sie darin nicht auflöslich ist. Im Alkohol löset sie sich fast gänzlich auf, färbt ihn und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Die kaustischen Alkalien lösen sie auf, wodurch sie sich von den vegetabilischen Harzen unterscheidet.

Ihre harzig-aromatische Beschaffenheit ist wahrscheinlich der Grund, weshalb man bey ihnen giftwidrige

vermuthete und der ihre Nachkünstelung verursachte, indem man verschiedene Harze und Gummiharze mengte und zusammenschmolz, denen man noch Ambra, Moschus und Goldblätter zufügte, weil die Bezoare auf ihrer Oberfläche bisweilen goldfarbig sind. Der Stein von Goa ist ein künstlicher Bezoar von dieser Art.

Man weiß nicht recht von welchem Thiere oder welchen Arten von Thieren diese Bezoare herkommen. Es scheint, daß sie sehr selten sind, weil man sie sonst in kleinen Büchsen von Goldfilagramm einschloß. Man sah den angeblich vom Stachelschwein kommenden als den kostbarsten an. Seit langer Zeit hat man die große Meynung von ihren Tugenden aufgegeben und die Reisenden, besonders unter den Naturforschern, haben keinen Grund mehr, ihren Ursprung zu verschweigen.

Es giebt auch eine weniger feine und weniger dichte harzige Substanz, als die oben gedachte, in einigen gallichten Concretionen des Menschen, und in denen, welche oft in der Gallenblase des Ochsen vorkommen, welcher letztern man sich zur Mahlerey bedient. Eine ähnliche fand sich in dem letztgestorbenen Elephanten des Museum, welche der Bürger Cuvier mir schickte.

12. Gallerte.

Der zwölfte und letzte Bestandtheil der thierischen Concretionen ist die thierische Substanz, welche mehrere der vorher abgehandelten Materien begleitet, und die Farbe, die Festigkeit, das Korn und Gewebe der daraus gebildeten Concretionen veränderlich macht, jedoch nie an und für sich

welche zu bilden fähig ist, da sie nie den festen dichten Zustand annimmt, welcher diese auszeichnet. Ihre Gegenwart zeigt sich durch den stinkenden Geruch, welchen jene Concretionen im Feuer von sich geben, durch ihre Eigenschaft sich zu verkohlen, und das Kochen mit Wasser, welches dadurch einen thierischen Geruch und die Eigenschaft erhält, durch Gerbestoff gefällt zu werden. Die auf jene Art bestimmte Gegenwart dieser Substanz giebt einen unverwerflichen Beweiß des thierischen Ursprungs einer Concretion, und bietet also eins der sichersten Kennzeichen dieser Art natürlicher Producte dar.

Man ist in frühen Zeiten auf diese Substanz sehr aufmerksam gewesen, mehrere Aerzte und Anatomiker die sich mit dieser Untersuchung beschäftigten, erwähnen sie unter verschiedenen Nahmen. Nicht gleiche Aufmerksamkeit haben ihr die neuern Chemiker geschenkt. Scheele gedenkt ihrer gar nicht, Bergmann erwähnt bloß daß sie einige leichte unauflösliche Flocken bilde, und Pearson hat sie als den Concretionen fremdartig angesehen und geglaubt, daß sie kein nothwendiger Bestandtheil derselben sey.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben uns gelehrt, daß diese thierische Substanz, die am öftersten entweder die Beschaffenheit des Eyweißes oder der Gallerte, welche jedoch einige Veränderung erlitten haben, besitzt, wahrscheinlich eine mehr oder minder wichtige Rolle bey Bildung der Concretionen spiele. Man findet sie in allen in größerer oder geringerer Menge; selbst diejenigen, welche dem äußern Ansehen nach die weißesten, dichtesten und reinsten sind, wie die, welche Vicq-D'Azyr und Daubenton deshalb

halb mit dem Kalkspath verglichen, enthalten sie. Man kann sie jedoch nicht immer als die Grundlage oder, um sich so auszudrücken, den Aufzug des Gewebes der Concretionen ansehen, wie die gelatinöse Membran bey den Knochen. Dagegen spricht Theils ihre geringe Menge in den meisten derselben; Theils der Umstand, daß sie bey Auflösung derselben in Säuren, z. B. der phosphorsauren Ammonium-Talkerde, als kleine unzusammenhängende Flokken zurückbleibt; Theils der, daß das Gewebe der Schichten der aus eben genannter Verbindung gebildeten Concretionen ganz die Eigenthümlichkeit und die Gestalt hat, welche dem phosphorsauren Ammonium-Talk zukommen und die thierische Substanz gar keinen Einfluß darauf zeigt. Eine andere Bewandtniß aber hat es damit bey den Maulbeersteinen. Wiewohl unsere Untersuchungen darüber noch nicht weit genug gediehen sind, so haben wir doch bemerkt, daß sie von derjenigen verschieden sey, welche in den aus den phosphorsauren Verbindungen gebildeten menschlichen Urinsteinen vorhanden ist, die sich eyweiß- oder gallertartig zeigt; daß sie darin in reichlicherer Menge vorhanden sey, indem sie bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts beträgt, und daß sie darin einen wesentlichern Bestandtheil ausmache, als in den übrigen Concretionen, und zu der Form dieser dichten elfenbeinartigen Steine beytrage. Denn wenn man sie einige Tage in sehr verdünnte Salzsäure hängt, und dadurch den kleesauren Kalk auflöst, so bleibt eine weiche bräunliche Substanz zurück, welche die vorige Gestalt des Steins besitzt. Was die aus reiner Urinsäure gebildeten Steine betrift, so enthalten sie gar keine fremdartigen Bestandtheile. Bey ihrer Auflösung in kaustischer Lauge bleiben nur einige

unwägbare Flocken, die man höchstens auf 0,007 bis 0,010 schätzen kann.

Endlich ist noch des Wassers unter den Bestandtheilen mehrerer Steine zu erwähnen. In den aus Urinsäure gebildeten scheint es uns nicht sehr reichlich vorhanden zu seyn, wenigstens ist es daraus nicht leicht darstellbar, aber in denjenigen menschlichen Urinsteinen, welche aus phosphorsauren Verbindungen bestehen, ist es in beträchtlicher Menge; bisweilen beträgt es darin fast den dritten Theil und wenigstens 0,16 bis 0,20. Besonders haben wir es in der phosphorsauren Ammonium-Talkerde im größten Verhältniß gefunden, daher die daraus gebildeten Schichten der Harnconcretionen am meisten krystallinisch sind, und sich vor andern der Durchsichtigkeit nähern. Die Gegenwart desselben kann jedoch, so wie im Ganzen die der thierischen Substanz höchstens nur auf die Varietäten der Concretionen Einfluß haben, aber keinesweges auf die Beschaffenheit der Arten, und man braucht daher keine sehr große Rücksicht darauf zu nehmen.

Eine ermunternde Hoffnung begleitete und erhielt uns bey unsern mühsamen und langanhaltenden Untersuchungen über diesen Gegenstand: nähmlich die Hoffnung der Entdeckung steinauflösender Mittel. Diese darf für uns kein Hirngespinst mehr seyn. Die genauere Kenntniß der Beschaffenheit der Harnconcretionen muß uns natürlich darauf leiten. Ihre Verschiedenheit, oder die Verschi[illegible] der Schichten, aus denen sie bestehen, k[illegible] ches Hinderniß seyn, denn es ist [illegible] lösungs- oder steinbrechendes

haben, wie man bisher that. Der Erfolg hängt hier von der bestimmten Kenntniß der chemischen Beschaffenheit der Steine ab, und nach Erlangung dieser hatten wir einen Leitfaden bey unsern Bemühungen, von denen wir bereits einen glücklichen Erfolg ankündigen dürfen. Schon fünf von den Substanzen, welche die menschlichen Harnsteine bilden, sind der Wirkung der Auflösungsmittel gewichen, denen wir sie nach ihrer verschiedenen Beschaffenheit aussetzten. Die Urinsäure in Stücken von einem Centimeter im Durchmesser, welche unter den festesten Abänderungen dieser Art der Harnsteine ausgesucht waren, löste sich auf, nachdem sie einige Tage in kaustischer Lauge eingetaucht gewesen, die so verdünnt war, daß man sie ohne Furcht hätte in die Urinblase bringen können. Das urinsaure Ammonium verhält sich auf dieselbe Art. Von der phosphorsauren Ammonium-Talkerde lösten sich sehr feste, gleichsam spathartige Stücke, die anderthalb Centimeter dick waren, wie sie vermittelst eines Fadens in äußerst verdünnte, und noch viel weniger saure Salzsäure als die unversüßte Limonade, gehängt wurden, in einigen Stunden gänzlich auf. Eben so verhielt sich der phosphorsaure Kalk, nur erforderte er etwas längere Zeit als die vorhergehende. Fragmente von kleesaurem Kalk oder sogenannten Maulbeersteinen leisteten längern [illegible]erstand, jedoch waren sie nach [illegible] Eintau[illegible] [illegible]ußerst schwache Salpe[illegible] [illegible] [illegible]ände der Urinblase an[illegible] [illegible] Zustand ver[illegible] [illegible] welche am [illegible] [illegible]sonderte sich [illegible] Ammonium-

Talkerde in der Gestalt von Flocken oder leichten Membranen ab, denen ähnlich, welche die Hydatiden einhüllen; beym phosphorsauren Kalk behielt sie einen Schein von der Gestalt des Steins. Beym kleesauren Kalk erweichte sie sich und blieb mit bräunlicher Farbe in der ersten Gestalt zurück, wie der Knorpel bey den Knochen. Der kieselige Kern des einen von uns gefundenen Steins würde den Auflösungsmitteln mehr Widerstand entgegen setzen zu müssen scheinen, indessen der Zustand von ausserordentlicher Zertheilung, in welchem sich die Kieselerde befindet, und die Art, wie sie durch die mit vielem Wasser verdünnte Flußspathsäure angegriffen wird, erlauben uns auf letztere für diese Art von Steinen rechnen zu dürfen.

Da wir die in sehr verdünnte Säuren getauchte Stücke der aus phosphorsauren Verbindungen gebildeten Steine so geschwinde und so leicht sich auflösen sahen, so dachten wir, daß ein mehrtägiges Verweilen dieser Flüssigkeiten in der Blase hinreichend seyn würde, um diejenigen Steine, welche ganz daraus bestehen, verschwinden zu machen, und das Volum derjenigen, welche einen Kern von Urinsäure oder von kleesaurem Kalk haben, sehr zu verkleinern. Im Fall, daß dieser Kern Urinsäure wäre, würde man von der Anwendung der Säure zum Gebrauch der kalischen Lauge übergehen.

Die Schwierigkeit, die Art des in der Urinblase befindlichen Steins zu erkennen, ist kein unübersteigliches Hinderniß in der Wahl der Auflösungsmittel; denn, außer dem daß ein langes Studium dieser Concretionen uns lehrte, daß ihre äußern Schichten sehr häufig aus den phosphor-

sauren Verbindungen bestehen, ist es leicht einzusehen, daß man mit der Injection hinlänglich verdünnter Säuren und Laugen nur wechseln dürfe, um den vorgesetzten Zweck zu erreichen, indem man dabey nur sorgfältig auf das Fortdauern, oder die Verminderung der durch die Gegenwart, und das Volum des Urinsteins hervorgebrachten Symptome sieht.

Um die aus kohlensaurem Kalk bestehenden Urinsteine der vierfüßigen Hausthiere, besonders der Pferde aufzulösen, bedarf es weiter nichts, als schwachen Essig in ihre Blase zu bringen.

Uebrigens sind es nur noch fast flüchtige Bemerkungen, was wir hier über die Auflösungsmittel der Urinsteine beygebracht haben. Wir hoffen, eines Tages wichtigere Resultate vorlegen zu können. Es war hier nur der Beweiß zu geben, daß ähnliche Untersuchungen zu Wahrheiten führen können, die für das Leben der Menschen großen Werth haben, und daß die steintreibenden Mittel, weitentfernt jemahls durch Empirie oder Zufall aufgefunden werden zu können, aus der genauen Kenntniß der Beschaffenheit und Mischung der Steine geschöpft werden müssen.

II. Litteratur; Correspondenz; Notizen.

I. Litteratur.

D. Batavische [1]).

2) Verhandeling over de Middelen om de Lucht te suiveren (zur Reinigung der Luft), de besmetting te voorkomen, en derzelver voortgang te stuiten. door L. B. Guyton Morveau. Uit het Fransch vertaald, met de Voorreden en Aantekeningen uit de Hoogduitsche overzetting van Prof. Pfaff vermeerderd, en met eenige Aanmerkingen voorzien door Abraham van Stipriaan Luiscius, M. D. u. Chem. Lect. z. Delft. gr. 8. Leyden, b. A. und J. Honkoop 1802. 1 fl. 14 stüb.

4) Nieuwe Verhandelingen van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelyke Wysbegeerte (Experimentalphilosophie) te Rotterdam. III.de Deel. gr. 4. mit 6 Kupf. Amsterdam, b. Allart. 1803. 12 fl.

(Dieser Band enthält, ausser physischen und mathematischen Abhandlungen, auch eine Preisschrift, worin die Frage beantwortet wird: Was für Aufklärung kann die Heilkunde aus der neuen chemie

1) Nachtrag zu S. 103. u. f.

schen Theorie von der Fäulniß, in Ansehung der Natur, der Ursachen und der Heilung der fauligen Krankheiten, entlehnen? Von Abr. van Stipriaan Luiscius.)

5) I. I. Plenck, Grondbeginselen der Scheikunde; of overzicht over alle de Vakken der Scheikunde. Uit het Latyn vertaald, door S. I. Swaan, Apotheker. gr. 8. Amsterdam, b. Elwe und Werlingshoff. 1803. 2 fl. 4 stüb.

6) C. P. Sander. Jets over het Galvanismus. gr. 8. Rotterdam, b. Hofhout und Sohn. 5½ stüb.

7) Volledige Beschryving van alle Konsten, Ambachten, Handwerken, Fabrieken, Trafieken etc. XVIII de Stuk. gr. 8. mit 3 Kupf. Dordrecht, b. Blüssé und Sohn. 1803. Nach Beschaffenheit des Papiers 1 fl. 6 stüb. oder 1 fl. 12 stüb.

Auch unter dem Titel:

De Azynmaaker (Essigbrauer); of Volledige Beschryving van de nutligheid en den aart der Azyns, met de konst om derzelver verschillende soorten te bereiden; door T. Olivier Schliperoart.

8) Tafel van de tot nog toe bekende zoorten van Gaz, derzelver Kenteekenen en Eigenschappen, hoe en waaruit zy verkreegen worden, en derzelver samenstellende Deelen etc. door den Hoogleraar Trommsdorff; volgens den laatsten Druk uitgegeeven door B. Tieboel, Apotheker te Groningen. Patentformat. Gröningen, b. Schierbeek. 1803. 6 stüb.

9) Algemeen Handboek voor Kunstenaars. Chemisten, Fabrikanten en Handwerkslieden. 2 de Stuk. gr. 8. Dordrecht, b. Blüssé und Sohn. 1803. 1 fl. 2 stüb.

(Das erste Stück ist in Schmidt's Holl. Magaz. der Naturkunde, St. 2. S. 468. angezeigt.)

und öfters schon das Glück hatte, wichtige Versuche vor Sachkennern zu wiederholen.

Guyton läßt hierauf einiges Lob für meine Schrift folgen; aber allgemeines Lob muß wie allgemeiner Tadel aus einer Kritik entfernt seyn: sie ist zu keinem weitern Schlusse berechtigt, als dem, auf welchen ihre Prämissen reichen. Lob ohne Grund wird gemeiniglich nur ertheilt, um sich das Recht zu erschleichen, auch ohne Grund tadeln zu können.

Doch beschränkt Guyton sein Lob mit einer Ausnahme in der Note. Manganesium- und Chromiumkalk kommen darin überein, daß beyde mit rother, blauer, grüner oder schwarzer Farbe darstellbar und der Säurung fähig sind. Unterschiede sind noch nicht angegeben worden. Vauquelin verglich den Chromkalk mit den Kalken aller übrigen Metalle, nur nicht mit dem des Manganesiums; durfte ich also nicht nach dem Unterschiede fragen? Mehr that ich wohl nicht.

Ferner sagt Guyton: die Versuche, welche wiederholt wurden, wären nicht gelungen. Soll das Mislingen unter andern Händen einen Versuch verdächtig machen, so ist man Rechenschaft schuldig, wiefern man besorgt war, die zum Erfolg erforderten Bedingnisse zu erfüllen. Man giebt diese in minder wichtigen Fällen, oft mit vieler Ausführlichkeit, an; Guyton sagt nicht einmahl, ob er die Versuche selbst unternommen oder sie seinen Gehülfen überlassen habe. — Ich hätte mich täuschen lassen. Dies war wirklich der Fall in einigen Schlüssen, die ich in den „Accessiones" zurück nahm; der Schein, welcher mich täuschte, mögte aber wohl auch andere Chemiker verführt haben. Daß dieser Fälle noch mehrere übrig seyen, ist wohl möglich: wir wollen Guyton's Beweise vernehmen:

Weißgebrannter Weinstein habe keine Kieselfeuchtigkeit gegeben. Hat man aber auch die Kalkerde des unreinen Weinsteins luftleer gebrannt, was ich in den Prol. S. 214 Z. 20 und in den Access. S. 400 — 401 wörtlich fordere? Hiervon scheint gar keine Rede zu seyn. Guyton wandte vielmehr reinen Weinstein

an; woher soll denn dieser die zur Kieselerde bedingte Kalkerde genommen haben?

Kieselerde mit Kienruß behandelt hinterlasse nach Verbrennung des letztern nicht das kleinste Zeichen von Umänderung der Kieselerde. Ich weiß nicht von welcher Art diese Behandlung gewesen ist: ich sagte S. 215 deutlich per candefactionem und S. 216 vsque ad candefactionem media hora protractam. Dieses Glühen der Kohle ist aber keine leichte Sache; man mag einen Schmelztiegel, in welchem eine Kohle gegen den Beytritt der Luft bewahrt liegt, ganze Tage hindurch rothglühend erhalten und noch so viel Kohlen darauf verwandt haben, so kommt die Kohle doch nie zum Glühen, vorzüglich jene reine Kohle, die ich anwandte. Nimt man während der Operation die Bedeckung weg, so kommt sie zwar augenblicklich ins Glimmen; aber Glimmen ist kein Glühen. Zu jener Wirkung muß der Tiegel lange genug ganz weißglühen, wenn die darin enthaltene Kohle nur rothglühen soll; dies wird nur durch ein scharfes Gebläse bewirkt, worin die Tiegel auf der äußern dem Gebläse zugekehrten Seite schmelzen. Solche Dinge sollte man doch nicht einem Guyton sagen dürfen, der uns zuerst über die schwache Wärmeleitungsfähigkeit der Kohle belehrt hat.

Mit dem Einwurf: ich hätte meine Versuche zu kurz angegeben, weiß ich wohl, fordert man areometrische Bestimmungen und Gewichtsangaben. Nach meinen Grundsätzen aber geben diese nur den ponderablen und nicht den wirksamen Theil an; sie können erst brauchbar werden, nachdem voraus das Verhältniß des wirksamen Theils zum Stoff bestimmt ist. Allein diese Bestimmungsart ist noch eine ungelöste Aufgabe.

Am Ende der Guytonschen Kritik folgt endlich ein Schluß, der alle sonst der französischen Nation eigene Urbanität verläßt, denn er erklärt aus Gründen, die doch so wenig das Ganze umfassen, meine Schlüsse für Meynungen, denen Irrthümer zum Grunde liegen. Ist es denn jemahls einem vernünftigen Menschen beygefallen, auf alle wichtige Arbeiten Guyton's Verdacht zu werfen,

nachdem erst unlängst einigen seiner Versuche widersprochen wurde?

Soll für Deutschland, welches das hohe Verdienst hat, der übrigen Welt erst die Kritik gelehrt zu haben, noch immer der Zeitpunkt fern seyn, in dem es sich auch in der Ausübung derselben vor andern Nationen unterschiede? ist es nicht bitter Schade, die Gelegenheit reicher Erndten zu logischen Kämpfen heruntersetzen zu müssen? — Zuletzt gebe ich noch die aufrichtige Versicherung, daß, obgleich ich bisher an jedem neuen eigenen oder fremden Versuche nichts als Bestättigung meiner Grundsätze erhielt, ich doch eben so bereit bin, mich über Fehler überzeugen zu lassen, als Bestättigung erfolgen zu sehen. —

Winterl.

3. Notizen.

1. Anzeige von Winterl's Darstellung ꝛc.

Die in dem obigen Briefe erwähnte Schrift ist so eben erschienen: J. J. Winterl's, Prof. der Chemie und Botanik an der Hungarischen Universität, Darstellung der vier Bestandtheile der anorganischen Natur. Eine Umarbeitung des ersten Theils seiner Prolusionen und Accessionen von dem Verfasser. Aus dem lateinischen übersetzt von Dr. J. Schuster, Assistenten des Verfassers. Jena, bey Fr. Frommann. 8. xxxxvi und 528 S.

„Winterl hat alles gethan was man von ihm fordern konnte. Er hebt, wenn gleich der Seite nach nicht, vom Buchstaben der antiphlogistischen Chemie, der allein gültigen an und sein ganzes Werk, die frühern, wie die, zu beseitigen nur sogenannte, gegenwärtige Umarbeitung derselben zu Einem, ist auf ihren Stamm gepimpft. Die Thatsachen derselben berichtigen sich in ihrer weitern Verfolgung

ihre Ansicht und Deutung selbst. Das Streben nach allgemeiner Einheit, was in jener allzufrüh sich Schranken setzte, hat sich in ihm bey gleicher Richtung viel weiter durchgesetzt. Die Ansichten zu denen er sich erhob, lagen durchaus auf jener ihrem Wege." —

„Merkwürdig ist es, daß man von dieser Seite Winterl's System kaum noch einmahl angesehen hat, die doch gerade das Eigentliche an ihm ist. — Unendlich wichtiger war es, ob es Andronie gebe oder nicht. Von hieraus wurde über Winterl entschieden; mit ihr stand oder fiel er. Man wählte sich den von mehrern bequemsten Weg zu ihr. Sie erschien nicht, und — er fiel. Aber man ahndete nicht, daß in Winterl's eigner Lehre der Grund für dies ihr Aussenbleiben lag. Winterl selbst mußte ihn erst in ihr finden, als auch ihm, der 1797 aus zwey Ctr. Pottasche gegen 20 Pfund erhielt, 1800 die nähmliche Pottasche nur noch wenig, 1801 und 1802 aber gar nichts mehr, und später so auch neue Pottasche nur eine Kleinigkeit gab. (Accessiones novae P. 425. u. f.)." —

„Um dasjenige also, um die letzte Einheit, die das ganze Gebäude trägt und hält, wird es dem zu thun seyn, der frey und unbefangen sich nach des Werkes erstem Werth erkundigt, und dieses selbst ist ein leichter Weg zu ihm. Erst dann, wenn dies geschehen, ist es Zeit, in das Detail der einzelnen Thatsachen herabzusteigen, und in wiederholter Darstellung ihrer sie sich zu vergegenwärtigen. Mit strenger Beobachtung der Vorschriften des Verfassers, doch nur mit dieser, wird man selbst den entgegengesetzten Erfolg gleich dem erwarteten bemerken, und keine absolute Entscheidung zu früh wagen. Bey weitem größer aber wird die Zahl der Fälle seyn, wo der erste Anblick sogleich jeden Zweifel hebt, und es ist zu wünschen, daß auch der bloß Fleißige in diesen Theil der Prüfung mit eingehe, um welche der Verf. selbst so angelegentlich bittet, weil seine gerechte Sache es ihm erlaubt."

Wenn nun aber auch alles gethan seyn wird, worauf der Wunsch des nachfolgenden Werkes selbst so sehr gerichtet ist, und die Entscheidung auch ausgefallen sey, so erwartet oder unerwartet, als man nicht ahnden möge, so wird sich den gebliebenen Verdiensten desselben, als alle übertreffendes, noch immer dieses beyzufügen haben, daß in ihm der Dualismus —, der sich bisher noch fast allein zum

ordnenden Princip aller Physik und Chemie aufgeworfen hatte, auf eine Weise durchgeführt ist, wie, soviel ich weiß, noch in keinem Werk bisher, und so, daß er sich als Schlüssel der Natur entweder ins Unendliche fort bewähren muß, oder — „er nie dazu gedient hat, und diese Darstellung seiner den Stab für immer über ihn gebrochen hat." Noch keiner ließ die Erfahrung in ihm sich so kühn aussprechen, keiner noch gestand so frey, wohin es ihn führte, als allein der ehrwürdige Winterl.

Aus Ritter's Vorrede zu dem angezeigten Werke.

G.

---

2. Ueber das vollkommen kohlensaure Ammonium.

Vom Apotheker Schrader, in Berlin.

Es ist noch nicht ausgemittelt, ob das Ammonium auch, wie das Kali und Natrum auf zwey bestimmten Sättigungsstuffen mit der Kohlensäure vorkomme, und wenn in chemischen Schriften von einem krystallisirten kohlensauren Ammonium die Rede ist, so bleibt man in Ungewißheit, von welcher Beschaffenheit dieses gewesen sey.

Ich habe zur Festsetzung dieses Gegenstandes folgende Versuche angestellt:

1) Eine bey 10° R. gesättigte Auflösung des sublimirten kohlensauren Ammonium in Wasser, die etwa $\frac{1}{5}$ davon enthielt, wurde in mit kohlensaurem Gas gefüllte Flaschen von 3 Quart Inhalt gegossen, so daß auf jede Flasche eine halbe Unze Ammonium kam. Nach achtundvierzig stündigem ruhigen Stehen fand sich die Flüssigkeit krystallisirt; aus jeder Flasche erhielt man gewöhnlich funfzig bis sechszig Gran Krystalle. Die Auflösung darf nicht weniger concentrirt seyn und die Flaschen müssen in niedriger Temperatur stehen, sonst wird die Krystallisation erschwert.

2) Die Krystalle sind klein, gewöhnlich sehr klein (in der Wernerschen Bedeutung), meistens sehr unordentlich zusammengehäuft. Nach Ansicht der mehrsten und deutlichsten, sind es mehr oder weniger flachgedrückte, kurze sechsseitige Säulen, welche an beyden Enden flach zugeschärft sind. Oft ist die eine Zuschärfungsfläche so schmal, daß es eine Abstumpfung der Endkanten seyn könnte; oft sind

auch die beyden Zuschärfungsecken wieder abgestumpft, so daß man vier Flächen am Ende der Säule bemerkt. Die Krystalle sind sehr locker und zerbrechlich, ihr Längenbruch ist gleichlaufend und geradfasrig und unter verschiedenen Winkeln gegen das Licht gehalten, schillern sie mit einem Perlmutterglanz.

3) Wenn die Krystalle völlig abgewaschen und getrocknet sind, haben sie keinen Geruch. Auffallend ist es aber, daß man den Ammoniumgeruch empfindet, wenn man das Glas, worin sie eine Weile gestanden haben, öffnet und daß dieser Geruch wieder verschwindet, wenn das Glas eine Zeitlang dem Luftzuge ausgesetzt worden. Wahrscheinlich geht also immer eine stuffenweise Zersetzung der Krystalle vor, und sie möchten sich nur in vollgedrückten und sorgfältig verstopften Gläsern unverändert aufbewahren lassen.

4) Um den Gehalt an Kohlensäure aufzufinden, wurde ein bestimmtes Gewicht davon in einem genau abgewogenen hohen Glase mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt, eben so mit dem gewöhnlichen krystallisirten und dem sublimirten kohlensauren Ammonium verfahren und nach mehreren Versuchen ein mittleres Resultat angenommen. Es ergab sich daraus nicht allein eine Verschiedenheit in dem Verhältniß der Kohlensäure in diesen verschiedenen Zuständen des kohlensauren Ammonium, sondern auch unter besondern Umständen ein abweichendes Verhältniß in den einzelnen Zuständen selbst. Folgendes ist das Nähere hierüber.

Das säuerlich kohlensaure Ammonium im frischesten Zustande enthält im Hundert vierundfunfzig Theile Kohlensäure. Wenn es aber etwas an der Luft oder in einem bloß mit Papier verbundenen Glase gestanden hatte, zeigte es 0,56 und war es noch länger der Luft ausgesetzt gewesen, so daß es etwa die Hälfte vom Gewicht verloren hatte, 0,58.

Das gewöhnliche krystallisirte kohlensaure Ammonium gab im frischesten Zustande 0,50 bis 0,52 Kohlensäure. Das sublimirte 0,48 bis 0,50. Läßt man diese längere Zeit durch der Luft ausgesetzt, so werden sie auch in das vollkommen kohlensaure Ammonium umgeändert; sie verlieren den Geruch und zeigen bey der Sättigung mit Schwefelsäure, je nach der Länge der Zeit 0,54 bis 0,58.

5) Schwerer scheint bey diesen Krystallen die Bestimmung des Gehalts an reinem Ammonium zu seyn. Bergmann bestimmt ihre Bestandtheile zu 0,12 Wasser, 0,45 Kohlensäure und 0,43 Ammonium; Kirwan auf 0,24 Wasser, 9,24 Ammonium und 0,52 Kohlensäure. Jedoch geben beyde, wie schon erinnert, keine Nachricht über die Natur und Erhaltungsart ihrer Krystalle.

Um diesen Gegenstand ins Reine zu bringen, mengte ich die wohl abgetrockneten, schon eine Zeitlang im verstopften Glase gestandenen Krystalle des vollkommen kohlensauren Ammonium mit zehn Mahl so viel gebrannten und mit sehr wenig Wasser zu einem trocknen Pulver gelöschten Marmorkalk, und setzte sie in einer schicklichen Vorrichtung in Verbindung mit dem Quecksilberapparat der Hitze aus, um alles Ammonium als Gas auszutreiben. Es hatte sich aber der großen Menge Kalk ungeachtet in der Leitungsröhre noch etwas kohlensaures Ammonium angesetzt. Da der Versuch dadurch unsicher wurde, so wählte ich folgenden Weg:

Hundert Gran der Krystalle zu 0,56 Kohlensäure wurden mit Salzsäure gesättigt und die Flüssigkeit scharf ausgetrocknet. Der erhaltene Salmiack, der sechsundsechszig Gran betrug, wurde nun auf die vorhin angezeigte Weise behandelt. Das erhaltene Gas betrug siebenzig Rheinländische Kubikzoll (zu 290 Gran destillirtem Wasser), und der Apparat hatte neunzehn Gran am Gewicht verloren. Hiernach würde sich folgendes Verhältniß festsetzen lassen: 0,19 Ammonium, 0,56 Kohlensäure und 0,25 Wasser. Das letztere wird hier freylich nur analogisch angenommen, indessen wird wohl nicht daran zu zweifeln seyn, daß das nach Bestimmung der beyden andern Bestandtheile an der Totalsumme Fehlende nichts anders seyn könne als Wasser.

Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie.

Ersten Jahrganges

Zwölftes Heft.

Zweyten Bandes sechstes Heft.

I. Abhandlungen.

25.

Analysen von Mineralien.

I.

Chemische Untersuchung des schlackigen Augits, von Guiliana in Sicilien.

Vom Obermedicinalrath Klaproth.

Bey Guiliana in Sicilien findet sich, in einem Lager von theils dichtem, theils späthigem Kalkstein, ein schwarzes Fossil; dessen äußeres Ansehen zu der Vermuthung, daß es vielleicht zum Gadolinit gehöre, Anlaß geben konnte; welches sich aber nicht bestätigte.

Es ist [1]):

dunkelschwarz, an einigen Stellen bis ins dunkellauchgrün verlaufend;

1) Nach der vom Hrn. Geh. Ob. B. R. Karsten entworfenen äußern Beschreibung desselben.

derb und grobeingesprengt, eine Varietät in dichtem, die andere in späthigem Kalkstein;

glänzend von einigem Fettglanz;
klein — und unvollkommen muschlich;
springt unbestimmt eckig, sehr scharfkantig;
es hart;
undurchsichtig;
und nicht sonderlich schwer, nämlich = 2,666.

A.

a. Auf der Kohle blähet es sich auf. Mit Borax giebt es eine runde Glasperle; mit Phosphorsalz aber nur eine schwammig aufgeblähete Masse.

b. Durch gelindes Glühen im Tiegelchen verlor es $1\frac{1}{2}$ Procent, und die Stücke fingen an, an mehrern Stellen sich als kleine Tröpfchen zu runden. Die Farbe war etwas heller geworden.

B.

a. Hundert Gran des Fossils in reinen, durch Uebergießen mit verdünnter Salpetersäure vom ansitzenden Kalkspathe befreyeten Stücken, wurden zerrieben, und mit Salzsäure übergossen. Es löset sich bey anhaltender Digestion vollkommen auf, mit Hinterlassung der Kieselerde, welche geglühet 55 Gran wog.

b. Die Auflösung wurde zuerst mit ätzendem Ammonium gefällt. Nachdem der dadurch gebildete Niederschlag abgeschieden worden, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammonium versetzt, wodurch $18\frac{1}{4}$ Gran kohlensaure Kalk-

erde erhalten wurden, welches 10 Gran reiner Kalkerde gleich ist.

c. Der durch ätzendes Ammonium gefällte Niederschlag wurde in ätzender Kalilauge gekocht. Aus der wieder abgesonderten Lauge wurde, durch Sättigung mit Salzsäure und nachheriges Fällen mit kohlensaurem Kali, Thonerde geschieden, die nach dem Aussüßen und Glühen 16½ Gran wog.

d. Der braune Rückstand wurde in Salpetersäure aufgelöst, mit genugsamen Wasser verdünnt, und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali versetzt. Das dadurch erhaltene Eisenoxyd wog nach dem Ausglühen, wodurch es in schwarzes Oxyd verwandelt wurde, 13¾ Gran.

e. Die davon übrige Flüssigkeit wurde zum Kochen gebracht, und mit ätzendem Kali versetzt. Es schied sich noch ein kleiner Theil Erde ab, die geglühet 1¾ Gran wog, etwas bräunlich erschien, und sich als Talkerde erwies. Aus deren Wiederauflösung in Schwefelsäure sonderten sich einige wenige leichte, braune Flocken ab, die auf einen geringen Gehalt an Braunsteinoxyd deuteten.

Hundert Theile dieses Fossils fanden sich also zerlegt in:

Kieselerde	55,
Thonerd	16,50
Eisenoxyd	13,75
Kalkerde	10,
Talkerde	1,75
Wasser	1,50
Braunsteinoxyd, ein Spur .	
	98,50.

Nach Maßgabe des Vorstehenden würde nun dieses Fossil einstweilen als eine besondere Art der Augitgattung, und zwar unter dem Nahmen, schlackiger Augit, aufgeführt werden können.

II.

Vergleichende Analyse verschiedener Steatite oder Talkarten.

Vom Bürger Vauquelin.

Uebersetzt [2]) von A. F. Gehlen.

Man hatte bisher geglaubt, daß die Sanftheit und Fettigkeit im Anfühlen bey den Steinen, die unter dem Nahmen der Steatite bekannt sind, von der darin enthaltenen Talkerde herrühren, weil man diese in allen bis dahin zergliederten Mineralien jener Art gefunden hatte, daher man auch alle Steine, welche die erwähnten Eigenschaften zeigen, in eine Gattung vereinigte. Aber die von Klaproth unternommene Analyse des Specksteins, den man als den Typus der Gattung ansehen kann, welche ihm keine Talkerde darin zeigte, hat in die Vorstellungen der Mineralogen über diesen Gegenstand Verwirrung gebracht und den Wunsch veranlaßt, daß man neuerdings einige dieser Substanzen zerlegen möchte. In dieser Hinsicht übersandte mir auch der

2) Annales de Chimie. Nivose XII. Nro. 145. T. 49. P. 75—83. Auch Journal des Mines Nro. 88. Nivose XII. T. 15 P. 241—248.

Bürger Haüy drey Arten von Talk, um eine vergleichende Analyse derselben anzustellen.

Die erste derselben führt in dem Traité de mineralogie dieses Gelehrten den Nahmen Talc laminaire (blättriger Talk); sie ist, im Ganzen angesehen, grünlichweiß, sehr sanft anzufühlen und läßt sich in äußerst dünne, biegsame silberweiße Blätter theilen. Die zweyte ist eben daselbst mit dem Nahmen Talc galphique belegt, weil sie zur Bildnerey dient; es ist diejenige, welche gemeinhin Speckstein genannt wird, der Bildstein der Deutschen [3]). Sie ist dicht, auf dem Bruche matt, uneben und zugleich schuppig, sehr fettig anzufühlen und von einer zwischen grau, gelblich und grünlich wechselnden Farbe. Von dieser letztern Art schickte mir B. Haüy zwey Stücke: das eine von gelblich weißer Farbe rührte von einem zerbrochenen Schnitzbilde aus China her; das andere hatte eine blasse Rosenfarbe, glich sonst aber dem erstern vollkommen.

Zerlegung des biegsam-blättrigen Talks.

1. Es wurden 1,00 davon in starker Hitze geglüht, wodurch er eine schwach rosenrothe gelbe Farbe annahm,

3) Vauquelin irrt hier, Bildstein ist nicht mit Speckstein gleichbedeutend. Klaproth machte diesen Nahmen zuerst, und belegte damit ausschließlich den bis dahin so genannten chinesischen Speckstein, weil er darin bloß Kiesel- und Thonerde aber keine Talkerde fand *). Er ist der Meynung, daß man diesen Nahmen überhaupt als Gattungswort bey denjenigen Fossilien, welche bey Fettigkeit im Anfühlen ꝛc. gleiche Bestandtheile haben, brauchen; diejenigen aber, welche neben der Thonerde auch Talkerde enthalten, Specksteine und die, welche bloß aus Kiesel- und Talkerde bestehen Talksteine nennen könnte. G.

*) Dessen Beyträge. Bd. 2. S. 184 u. f.

seine Biegsamkeit und 0,06 am Gewicht verlor. Die Blätter waren dadurch sehr zerreiblich geworden und ließen sich leicht zu Pulver bringen.

2. Das gepülverte geglühete Fossil (1) wurde mit doppelt so viel kaustischem Kali geglüht. Das Gemenge kam nicht zum Fluß, indessen zeigte das erfolgende Aufblähen, daß eine Verbindung der Substanzen Statt gefunden habe.

3. Der mit Wasser wieder aufgeweichte Inhalt des Tiegels wurde mit Salzsäure aufgelöst und bey gemäßigter Hitze bis zur Trockne abgedampft, wobey die Flüssigkeit gegen das Ende der Operation gallertartig wurde.

4. Der mit destillirtem Wasser ausgelaugte Rückstand hinterließ ein weißes Pulver, welches nach dem Rothglühen 0,62 wog und reine Kieselerde war.

5. Zu der Flüssigkeit, aus welcher die Kieselerde abgesondert worden, wurde Ammonium gesetzt, welches darin einen wenig voluminösen Niederschlag bildete, aus welchem kaustisches Kali 0,015 Thonerde schied; das übrige war Eisenoxyd und wog 0,035.

6. Nach Absonderung der erwähnten beyden Substanzen wurde die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natrum versetzt und erhitzt. Sogleich wie sie heiß wurde, trübte sie sich und setzte eine große Menge weißes Pulver ab, welches nach dem Aussüßen und Glühen 0,27 wog. Es war Talkerde, denn es bildete mit Schwefelsäure ein Salz mit allen Eigenschaften des gewöhnlichen Bittersalzes.

Das zerlegte Fossil besteht demnach aus

Kieselerde . . .	62,
Talkerde . . .	27,
Eisenoxyd . . .	3,5
Thonerde . . .	1,5
Wasser	6
	100.

Bey der unbeträchtlichen Menge des Eisenoxyds und der Thonerde möchten diese, meiner Meynung nach, wohl als fremdartig anzusehen seyn, und der reine blättrige Talk bloß aus Kiesel- und Talkerde bestehen.

Zerlegung des dichten rosenrothen Talks.

Ich befolgte bey dieser ganz das vorige Verfahren, daher ich die Beschreibung nicht wiederholen, sondern nur das Resultat angeben will:

Kieselerde . . .	64
Talkerde . . .	22
Thonerde . . .	3
Eisen mit Manganes .	5
Wasser . . .	6
	100.

Analyse des dichten gelblichen Talks (Speecksteins).

1. Durch starkes Glühen verlor er 0,05 am Gewicht.

2. Durch nachheriges Glühen mit doppelt so viel Kali im silbernen Tiegel kam er nicht zum Fluß, die Masse hatte aber beträchtlich an Volum zugenommen und war sehr gleichartig geworden.

Kieselerde . . .	56
Thonerde . . .	29
Kalk	2
Eisen	1
Wasser	5
Kali	7
	100

Klaproth hat bey der Analyse dieses Fossils kein Kali gefunden, aber die Quantität des Wassers, die er auf 0,10 angiebt und der erlittene Verlust von 0,025 ersetzen vollkommen den Abgang, welchen ich hatte. Wahrscheinlich hat er die Wassermenge durch Voraussetzung und nicht durch einen directen Versuch bestimmt [4]), denn ich hatte, wie stark ich auch den Stein glühen mogte, dadurch nie mehr als 0,05 Verlust.

Es folgt aus diesen Analysen, daß von den drey erwähnten Talkarten ferner nur zwey zu diesem Geschlecht gerechnet werden können, der dritte aber zu den kalihaltigen Steinen gezählt werden müsse.

Merkwürdig ist es hierbey, daß die Analyse zwey Arten, die sich am meisten ähnlich sind und die man stets vereinigte, jetzt trennt, und es folgt daraus, daß man nie

4) Der Bürger Vauquelin kennt diese Analyse wahrscheinlich nur aus dem durch Haüy gegebenen Resultat, sonst würde er (Beyträge 2. S. 184 rc.) das Gegentheil gefunden haben. Was den Kaligehalt betrifft, so war er damahls, wie Kl. es noch nicht im Leucit entdeckt hatte, so leicht nicht wahrzunehmen, wenn er überhaupt in allen chinesischen Bildsteinen Statt findet. G.

die Mineralien nach den äußern Kennzeichen ordnen müsse, weil die auffallendsten Aehnlichkeiten hier oft die betrüglichsten sind. Wirklich haben der Speckstein und der dichte rosenrothe Talk dieselbe Sanftheit beym Anfühlen, eben die Feinheit in den Molekülen, den gleichen Bruch und endlich fast einerley specifisches Gewicht; und wenn man eine von den drey Substanzen hätte aus dem Talkgeschlecht verweisen sollen, so würde man gewiß geneigter gewesen seyn, dies mit dem blättrigen Fossil als mit einem der beyden andern zu thun.

Ich habe bey dieser Gelegenheit auch die unter dem Nahmen der Briançoner Kreide bekannte Talkart zerlegt und darin dieselben Bestandtheile und fast in denselben Verhältnissen wie in dem blättrigen und dem dichten rosenrothen Talk gefunden. Sie gab mir

Kieselerde . . .	61,25
Talkerde . . .	26,25
Wasser . . .	6
Thonerde . . .	1
Eisenoxyd . . .	1
Kalk	75
	96,25
Verlust . .	3,75

26.

Ueber die sauren Räucherungen.

I.

Neue Bemerkungen über den Gebrauch der sauren Räucherungen, zur Verbesserung der Luft und zur Verhinderung der Ansteckung und über die einfachste Weise, davon den vollständigsten Erfolg zu erhalten.

Aus der Correspondenz der Bürger Guyton über diesen Gegenstand gezogen.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Der Prof. der Chemie Mojon zu Genua, der Guyton schon früher Bemerkungen über die Anwendung der Räucherungen daselbst mittheilte, die derselbe in der zweyten Auflage seines bekannten Werks benutzte, giebt noch mehrere Fälle von dem glücklichen Erfolg derselben in Kirchen, Lazareten, Hospitälern, Gefängnissen ꝛc., während der Epidemie in Genua an; unter andern war die Kirche St. Andre durch Eröffnung einer Todtengruft, bey der zwey Todten

1) Im Auszuge aus Annales de Chimie Floreal. XI. Nro. 137. T. 46. P. 214 — 131.

gräber entseelt hineinfielen, mit faulen Ausdünstungen erfüllt. Sie wurde durch die schon früher von Guyton angewandte Räucherung aus bloßem Kochsalz und Schwefelsäure (vom ersteren 6 Pfd. vom letztern 3 Pfd.) gänzlich gereinigt. Noch ausgezeichneter war der Erfolg bey Anwendung der oxygenirten Salzsäure selbst in den größten Gebäuden, z. B. in der Kirche St. Dominick, deren Ausdünstungen selbst die Nachbarschaft verpesteten. Er wandte zur Räucherung daselbst 8 Pfd. Kochsalz, 4 Pfd. Schwefelsäure und 1½ Pfd. Braunstein an.

Zur Reinigung enger und bewohnter Oerter bediente er sich vorzugsweise der Salpetersäure mit eben so glücklichem Erfolg und ohne die mindeste Unbequemlichkeit der Kranken. Er hatte kein einziges Beyspiel von Ansteckung bey Kranken, wo diese Räucherungen zur Gewohnheit gemacht wurden.

Für sich selbst bediente Mojon sich eines Fläschchens mit concentrirter Essigsäure, und bewahrte sich dadurch gegen alle Ansteckung.

Fleury, Arzt bey der Marine, führt in seinem Werk über die Dysenterie folgende Beobachtung über den glücklichen Erfolg dieser Räucherungen an. Nach Unterzeichnung der Friedenspräliminarien zu Amiens wurde eine große Anzahl französischer Gefangenen in dem Hafen zu Cherbourg ausgeschifft und in das Marine-Hospital gebracht. Viele davon hatten sogenannte Hospitalgeschwüre, die jeder Heilung Trotz boten. Die zur Verbesserung der Luft gewöhnlich angewandten Räucherungen mit oxygenirter Salzsäure, wurden besonders auf diese Geschwüre geleitet, und bald

hörte die Ansteckung, welche andern Geschwüren und frischen Wunden denselben Character gab, auf und die bisher fruchtlos versuchte Heilung gieng gut von Statten. Obgleich diese Räucherungen in Sälen angestellt wurden, die, da es nicht anders seyn konnte, mit Kranken angefüllt waren, und daher häufig geschehen mußten, so sah Fleury sich doch Niemand darüber beklagen, noch merklich davon beschwert seyn, wiewohl andere Personen, die erst nach Verbreitung des Dampfs hineintraten, stark husteten und heraus zu gehen genöthigt waren.

Der Bürger Guyton hat in seinem Werke sogenannte vorbeugende und Ansteckung hemmende Fläschchen (Flacons préservatifs et desinfectans) angegeben. Man kann nach ihm nicht leicht etwas einfacheres in Hinsicht der Bereitung, etwas bequemeres für den Gebrauch und weil die darin befindliche Mischung sehr lange ihre Kraft behält, etwas weniger kostbares ersinnen. Er nennt die letztere oxygenirte Salzsäure ex tempore, weil sie sogleich ohne Feuer, ohne Destillirapparat, kurz durch bloße Mischung gebildet wird. So leicht aber auch die Bereitung ist, so muß man doch gewisse Verhältnisse beobachten, damit die Säure sich reichlich genug entwickele um wirksam zu seyn, und auch nicht so stark, daß sie das Glas zersprengen könnte, was nicht allein von den Mengeverhältnissen der angewandten Substanzen, sondern auch von ihrer Concentration abhängt.

Die Fläschchen, welche man tragbar machen will, dürfen nicht leicht mehr als $4\frac{1}{2}$ Centiliter oder fünfundvierzig Cubikcentimeter (ungefähr $2\frac{1}{4}$ Cubikzoll) fassen und mit einem

einem eingeriebenen Stöpsel versehen seyn. Man versieht sie mit einem gut gearbeiteten Etuis von hartem Holz, etwa von Buchsbaum, welches durch eine Schraube verschlossen wird. Diese Verschließungsart dient vorzüglich dazu, den Glasstöpsel in dem Fläschchen fest zu halten, damit er nicht durch die Elasticität der Dämpfe herausgeworfen werde. Man muß deshalb den Deckel des Etuis auch nicht gänzlich zuschrauben wollen, oder ihn nur zu stark umdrehen, weil dadurch leicht der Stöpsel abgebrochen oder gar der Hals des Glases zerbrochen werden würde.

In ein so vorgerichtetes Fläschchen von angezeigter Größe werden nun

3 Grammen nicht gar zu fein gepülvertes schwarzes Braunsteinoxyd,

7,5 Cubiccentimeter oder $\frac{3}{4}$ Centiliter (ungefähr $\frac{1}{3}$ Cubikzoll) reine Salpetersäure von 1,400 specifischem Gewicht und

eben so viel Salzsäure von 1,134 spec. Gewicht gethan und das Glas verstopft; womit die Sache geschehen ist.

Man hat dabey zu beobachten, daß wenigstens $\frac{2}{3}$ des Raumes in dem Fläschchen ledig bleiben, was eine wesentliche Bedingung ist, um das Gas halten zu können. Ueberschreitet man diese Grenze, so wird leicht der Stöpsel herausgeworfen oder das Glas zersprengt.

Gewöhnlich ist die erste Bewegung derjenigen, die keine Kenntniß von der Natur der sauren Gasarten besitzen, das Fläschchen, wie etwa ein Riechwasser unter die Nase zu halten, was ihnen einen Reiz verursacht, der um so

schmerzhafter ist, da er sogleich seine höchste Stuffe erreicht. Es ist daher nöthig zu wissen, daß man das Fläschchen vielmehr entfernt halten müsse, und daß es Zeit sey es wieder zu verschließen, wenn man das Gas durch den Geruch zu bemerken anfängt, wofern man nicht etwa die Räucherung in einem bestimmten Raum wirksam machen will, wie zur Reinigung eines Zimmers, wo man es auf einen Tisch setzen und einige Minuten offen lassen kann. Bey Beobachtung dieser Regeln erhält man die verlangte Wirkung, ohne irgend eine Unbequemlichkeit davon zu leiden.

Dies war es, was über den Gebrauch der tragbaren Fläschchen zu sagen war; man kann aber die Anwendung der darin enthaltenen Mischung viel weiter ausdehnen und sie zu einem fortdauernd wirksamen Apparat zur Luftreinigung in Hospitälern, Versammlungssälen ꝛc. anwenden. Ich bediene mich ungern des Worts Apparat (das vielleicht allein hinreichend ist, um manche Leute zu erschrecken), wo nur von einem Gefäß die Rede ist, welches man aufbewahrt, um es nach Bedarf öffnen zu können, und das man in dieser Hinsicht Cassolette de salubrité nennen könnte. Wenn indessen die Sache nur angenommen ist, so kommt auf ihren Nahmen wenig an und man kann die Festsetzung desselben dem Gebrauch überlassen.

Bey den zahlreichen Versuchen, welche Guyton in einem der heißesten Sommer mit beträchtlichen Mengen von Luft, die durch eiterige Fäulniß angesteckt war, anstellte, gebrauchte er die Vorsicht in seinem Laboratorium ein sehr großes Flacon mit obiger Mischung zu haben, um

nach Gefallen oxygenirtsalzsaures Gas entwickeln zu können. Dieses Flacon kam ihm nach zwey Jahren wieder zu Händen, und er erstaunte über die Stärke des Gas, die es nach so langer Zeit noch darreichte. Dies war hinlänglich ihn zu überzeugen, daß das obige Gemenge, in hinreichender Menge in größern Gefäßen eingeschlossen, alle sonstigen Räucherungen ersetzen, und eben so vollständig ohne Mühe, ohne bedeutende Kosten, ohne Unbequemlichkeit, selbst ohne die Zubereitung eher, als, selbst bey starkem Gebrauch nur erst in beträchtlicher Zeit zu erneuern, ihren Zweck erreichen könnte.

Es ist leicht einzusehen, daß der Inhalt des dazu bestimmten Gefäßes der Größe des zu reinigenden Luftraums entsprechen, und seine Oeffnung groß genug seyn müsse, um augenblicklich das nöthige Gasvolum auszugeben, so daß es sich hier verbreiten könne, ohne den nahe dabey Befindlichen beschwerlich zu fallen; daß ferner das Gas so eingeschlossen sey, daß man seine Entwickelung gänzlich in seiner Gewalt habe, und es sich weder einen offnen Weg bahnen noch unmerklich entweichen könne.

Alle diese Forderungen werden, selbst für den größten Hospitalsaal, durch folgende Vorrichtung erfüllt.

Man nimmt einen Glascylinder von weissem sehr dikkem Glase, der eilf bis zwölf Centimeter hoch und zehn weit ist und sieben Deciliter oder siebenhundert Cubikcentimeter (ungefähr fünfunddreyßig Cubikzoll) faßt. Der Rand desselben wird so eingerichtet, daß er einen aus einer Glasscheibe gebildeten Stöpsel aufnehmen kann.

riegel G. befestigt ist, welcher sich an den Ständern auf und niederschieben läßt.

I. K. die Glasscheibe, welche zum Stöpsel dient und an die untere Fläche der beweglichen Tafel gekittet ist.

II.

Abrah. van Stipriaan Luïscius's Versuche, betreffend die Anwendung salpetersaurer und kochsalzsaurer Dämpfe zur Verbesserung der atmosphärischen Luft [2]).

Aus dem Holländischen übersetzt

von

D. Johann August Schmidt.

1. Versuch. In ein Zimmer, das achtzehn Fuß lang, funfzehn breit und eilf hoch war, und folglich einen Flächenraum von 2970 Quadratfuß hatte, auch mit einem

2) Der Hr. Verf. hat diese Versuche einer umständlichen Anzeige der von ihm ins Holländische übersetzten Abhandlung des Bürger Morveau, über die Mittel, die Luft zu reinigen, beygefügt. Diese Anzeige befindet sich in dem Geneeskundig Magazyn, door van Stipriaan Luiscius, Ontvd en Macquelyn, Deel III. St. 1. S. 185. ff. Leyden, bey A. und J. Honkoop, 1803 gr. 8. Es ist bey diesen Versuchen besonders auch Rücksicht genommen auf Observations sur la Fievre des Prisons p. Odier.

Anm. d. Uebers.

geräumigen Kamine versehen war, dessen obere Oeffnung ungefähr zwey Quadratfuß hielt; setzte ich eine porcellaine Theetasse mit zwey Drachmen Salpeter und eben so viel Schwefelsäure. Augenblicklich fingen weiße Dämpfe an, sich zu entwickeln, die, wenn man sich ihrem Strome aussetzte, Husten erregten, und die Augen sehr stark reitzten, auf die Nase aber nicht sehr wirkten, jedoch den Geruch von Salpetersäure hatten. Das Gemisch wurde bald brokkig und hart, und wenn man es mit einem Pfeifenstiele zerstieß oder umrührte, so nahm die Entwicklung der Dämpfe zu, so wie, wenn man darein blies. In wenigen Minuten war der Dampf durch das ganze Zimmer verbreitet, aber nur so, als wenn es ein leichter Dunst wäre.

Ich verdoppelte die Quantität. Jetzt war natürlich der Dampf dicker, welches noch mehr der Fall war, als ich den Versuch in einem ähnlichen Zimmer ohne Kamin machte; doch niemals so dick, daß ich nicht an dem andern Ende des Zimmers die kleinsten Gegenstände hätte unterscheiden können. Auf alle Fälle erschwerte er das Athemholen auf keine Weise, war auch, wenn man sich außer dem Luftstrome befand, nicht unangenehm; er hatte jedoch nichts aufheiterndes. Einige Fliegen, die mitten in dem Luftstrome saßen, schienen keine Beschwerde davon zu haben, und sie flogen nicht weg.

2. Versuch. In dem nähmlichen Zimmer wiederholte ich diesen Versuch mit fünf Drachmen Kochsalz, einer Drachme Braunstein, zwey Drachmen Wasser und drey Drachmen Schwefelsäure. Ich goß, nach Morveau's Vorschrift auf das Gemenge von Kochsalz und Braunstein in

einem Bierglase zuerst das Wasser, alsdenn nach und nach die Säure hinzu. Das Gemisch fing an, sehr zu brausen, und sich zu erhitzen, so daß nach Zusatz aller Säure das Thermometer von 76 bis 130° F. stieg. Die Dämpfe, die vom ersten Augenblick an anfingen, sich durch das ganze Zimmer zu verbreiten, waren nicht so dick, als bey dem Salpeter, aber flüchtiger und durchdringender, sie reitzten beim Einathmen sehr die Nase, die Augen fast gar nicht; sie erregten bey mir einen stärkeren Antrieb zum Husten, wenn ich in den Strom der Dämpfe kam, sie waren jedoch selbst dann erquickender, als die salpetersauren Dämpfe, indem sie die Brust auf eine gewisse Art frey machten. Wenn ich sie jedoch anhaltend einathmete, brachten sie ein Gefühl von Trockenheit in den Lungen hervor, ungefähr so, wie man es zu Anfange einer leichten Erkältung hat. Das muß man indessen, wie es scheint, der Empfindlichkeit meiner Lunge zuschreiben, indem ich in jüngern Jahren mit krampfhaft-schleimiger Engbrüstigkeit zu kämpfen hatte, späterhin aber oft an Zufällen der Lungenentzündung litt. Der siebente Versuch wird diese Vermuthung bestätigen.

3. Versuch. Da bekanntlich bey der Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser eine große Hitze entsteht: so dachte ich, ob nicht, wenn man diese vorher mischte, und dann erkalten liesse, ehe man das Kochsalz und den Braunstein damit übergösse, alsdenn die Dämpfe weniger scharf seyn würden. Und in der That war der Geruch nicht so durchdringend, da die Dämpfe sich langsam entwickelten, indem das Thermometer nur auf 84° stieg. Die Dämpfe

selbst aber waren wie bey dem vorhergehenden Versuche beschaffen, nur behielten sie ihre Stärke nicht so lange.

4. Versuch. Ich nahm das V. 3. erwähnte Gemisch, und setzte es auf einige mit etwas Asche bedeckte brennende Kohlen, so daß eine Wärme von 130° unterhalten wurde. Die Dämpfe, die sogleich aus dem Glase aufstiegen, verhielten sich so, wie bey dem zweyten Versuche, machten aber, außer daß meine Lungen sie nicht recht vertrugen, den Aufenthalt im Zimmer nicht unangenehm. Das Aufsteigen der Dämpfe dauerte bis zum Eintrocknen der Masse, das ist, zwey gute Stunden.

5. Versuch. Ich wiederholte den letzten und vorletzten Versuch, mit dem Unterschiede, daß ich von Zeit zu Zeit etwas Säure auf das Gemisch goß, wodurch die Dämpfe viel weniger scharf wurden, und sie hielten, indem sie bey jedem Zugießen sich erneuerten, den ganzen Tag an.

6. Versuch. Ich wiederholte den vierten Versuch, ohne Braunstein zuzusetzen; allein diese Dämpfe verursachten mehr Beschwerde, und erquickten weniger.

7. Versuch. Das Verfahren des fünften Versuchs beobachtete ich zuerst in zwey, zu einer Familie gehörenden Haushaltungen, wo ein sehr ansteckendes Katarrhalfieber herrschte, so daß die sämmtlichen Glieder dieser Familie darnieder lagen, und einander angesteckt hatten; wobey in der einen Haushaltung auch alle Wächter und Krankenwärter erkrankt waren. In beyden Fällen klagte Niemand darüber, daß ihm der Dampf Beschwerden verursache, außer, wenn sie unmittelbar in den Luftstrom

hineinkamen, vielmehr fanden einige den Dampf erfrischend und erquickend. Ich hatte das Vergnügen zu sehen, daß von den Krankenwärtern keiner weiter angesteckt wurde, und alle Kranke, obgleich einige sehr langsam, genasen, den Hausvater ausgenommen, der als ein alter Mann, an den Folgen einer vereiterten Eschara starb. Einer der Kranken, dessen Kräfte am meisten und am schnellsten gesunken waren, athmete die geschwängerte Luft begierig ein, und fühlte sich allezeit erquickt. Die Thüre des Zimmers ließ ich stets offen.

8. Versuch. In einer Familie hatte ich einen Mann an einem Katarrhalfieber zu behandeln, das mir sehr ansteckend zu seyn schien. Da er in einer hohen Bettstelle [3]) lag, so glaubte ich, die Dämpfe würden ihm nicht viel helfen, wenn sie blos ins Zimmer unterhalten würden. Es war in der heißesten Jahreszeit, das Zimmer jedoch so ziemlich kühl. Ich setzte daher eine kleine Schale mit einer halben Unze Salpeter und eben soviel Schwefelsäure auf ein, am Fußende der Bettstelle hinten angebrachtes Bret, welches alle Morgen wiederholt wurde, indem man das Gemisch von Zeit zu Zeit umrührte, und dabey die Thüre des Zimmers immer offen hielt. Weder der Kranke, noch seine Frau, die ihn Tag und Nacht pflegte, klagte jemahls darüber, daß ihnen der Dampf Beschwerden verursache.

3) Eine solche Bettstelle ist nach der Landesart, die man aber schon in Westphalen antrifft, in einer Nische in der Wand angebracht, und gehört, wie natürlich, zu den wand- und nagelfesten Dingen im Hause.

Anm. d. Uebers.

Der Mann wurde glücklich hergestellt, und Niemand angesteckt.

Während des Abdrucks dieses Aufsatzes, habe ich wieder zwey solche Kranke, wo die Krankheit sich ihrem Ende nähert, und sonst Niemand angesteckt worden ist.

9. Versuch. Bey einem Mann, der einen offenen Krebs hatte, wurde der widerliche Geruch in der Sommerhitze so unerträglich, daß man ihn schon bemerkte, wenn man ins Haus trat, und es beym Verbinden kaum auszuhalten war. Eine alle Morgen wiederholte Räucherung mit zwey Drachmen Salpeter und einer halben Unze Schwefelsäure [4]), schaffte den Geruch dergestalt fort, daß er keine Beschwerde, keinen Nachtheil verursachte.

Erwägt man diese Versuche, und die dabey gemachten Beobachtungen ohne Vorurtheil, so lassen sich, wie mich dünkt, diese Folgerungen daraus herleiten:

1) Daß wenn die salpetersauren, auf die beschriebene Weise entwickelten Dämpfe, auch nicht ganz frey von allem Salpetergas seyn sollten, diese Quantität jedoch nicht so groß ist, daß sie in Ansehung der Verminderung des Sauerstoffgas in der Luft, oder in Ansehung der Schädlichkeit des Salpetergas in Betrachtung kommen könnte, da jenes durch die Gemeinschaft mit der Außenluft auf der Stelle ersetzt, und dieses sogleich zerlegt wird, wozu kommt, daß

4) In Fällen wo man keine Kosten zu scheuen hat, nehme ich von der Säure noch einmal so viel, weil alsdenn der Salpeter ganz darin aufgelöst wird, und das Gemisch feucht bleibt.

27.

Chemischer Apparat.

I.

Beschreibung eines neuen papinischen Topfs.

Vom Ritter von Edelkranz.

Uebersetzt[1]) von A. F. Gehlen.

Die Erscheinungen welche Wasser und andere Flüssigkeiten, wenn sie in verschlossenen Gefäßen über ihren Siedpunkt erhitzt werden, darbieten, sind für die Chemie und Physik so interessant und bieten ein so reiches Feld zu Untersuchungen über alle Körper dar, daß die Naturforscher es gewiß nicht so vernachläßiget haben würden, diese glänzende Laufbahn zu verfolgen, wenn sie nicht mit zu viel Schwierigkeiten und selbst mit Gefahr verknüpft geschienen hätte.

Seit den ersten Versuchen Papin's mit seinem bekannten Digestor, sind mehrere neuere Physiker bemüht gewesen, diesem Instrument einige Grade von Vollkommenheit

1) Aus dem französischen Manuscript des Herrn Verfassers.

heit mehr zu geben: die einen in der Hinsicht, die Veränderungen, Wirkungen und Verwandtschaften der Körper in höhern Temperaturen zu untersuchen; die andern bloß, um die physischen Gesetze der Ausdehnung der Dämpfe durch Vermehrung der Hitze fest zu stellen. Die wenigen Resultate aber, welche bis jetzt aus diesen Untersuchungen hervorgegangen und besonders die Grenzen, innerhalb welchen sie geblieben sind, scheinen anzuzeigen, daß man noch nicht das Ziel erreicht habe, zu welchem man gelangen muß.

Die Eigenschaften, welche ein solches Werkzeug besitzen muß, scheinen mir sich auf folgende zurückführen zu lassen:

1. Die Möglichkeit, die Hitze der eingeschlossenen Flüssigkeiten und Dämpfe nach Willkühr zu vermehren;

2. Das Mittel, die Kraft der Dämpfe nicht bloß in jedem Augenblick messen, sondern sie auch während der Dauer eines Versuchs auf einer beliebigen Stuffe erhalten zu können;

3. Hinlängliche Stärke des Instruments und Abwesenheit aller Gefahr;

4. Bequemlichkeit und Leichtigkeit im Gebrauch.

In der Ueberzeugung, daß bey dem jetzigen Zustand der Naturkunde das beste Mittel zur Erweiterung ihrer Grenzen die Vervollkommenung der Instrumente sey, habe ich seit langer Zeit meine Aufmerksamkeit auch auf den Papinianischen Topf gerichtet. Ohne mir einzubilden, die oben erwähnten vier Forderungen gänzlich befriedigt zu haben, will ich hier das Resultat der schon vor 6 Jahren in Stock-

holm in dieser Hinsicht angestellten Versuche und die Beschreibung derjenigen Maschine mittheilen, welche ich Anfangs des Jahrs 1802 in Berlin ausführen ließ, und die durch mehrere Mitglieder der Gesellschaft Naturforschender Freunde daselbst untersucht und geprüft wurde.

Tab. II. Fig. 2. zeigt den Durchschnitt eines kupfernen Topfs oder Kessels, an dessen Rand ein Ring B, B geldthet worden, der an der inneren Seite kegelförmig abgedreht worden. Dieser konischen Oeffnung entspricht der ebenfalls konische Rand des Deckels A, A, welcher vor Anlöthung des Ringes B, B in den Topf gestellt worden. Man kann leicht einsehen, daß, wenn diese Stücke gut abgedreht und zusammengepaßt sind, sie den Dämpfen jeden Ausweg so wie ein Hahn versperren werden, und daß der Deckel, je größer die Elasticität im Innern wird, desto besser schließen werde. C, D ist eine cylindrische Röhre von Messing, die senkrecht durch den Deckel geht, in welchen sie eingelöthet ist, und durch das untere Ende, welches mit der aufgeriebenen und zum Eintreten der Dämpfe mit Löchern durchbohrten Kugel C, K bekleidet ist, mit dem Topf in Verbindung steht. E ist ein Stempel von demselben Metall wie der Cylinder, in welchem er sich durch die vermehrte oder verminderte Kraft der Dämpfe der Länge nach ohne Reibung bewegt. An den Stempel ist der Stab E, I befestigt, welcher eine Platte I, G trägt, die man mit bleiernen Gewichten M, M Fig. 3. nach Willkühr beschweren kann. Jene Platte hält den Stempel in seinem Niederfallen an und das an den Cylinder geschraubte Stück H thut dasselbe bey seinem Aufsteigen. An der einen Seite

hat der Cylinder zehn, das oberste größere ausgenommen, möglichst haarfeine Löcher, die eine Linie von einander entfernt sind. N, O ist eine kleine eiserne Kapsel, die in den Deckel eingelöthet ist, worin ein wenig Quecksilber gethan wird, welches die innere Temperatur annimt und sie einem darin gestellten Thermometer mittheilt. R ist ein Ring, um den Deckel A, A aufzuhängen oder zu handhaben.

Auf folgende Art geht man beym Gebrauch dieses Apparats zu Werke: Um den Topf mit den zu untersuchenden Substanzen zu füllen, wird der Deckel A, A in seitwärts niedergebeugter Lage gehalten und nachher verschlossen, indem man ihn gelinde gegen den Ring B, B preßt und umdreht, in welcher Lage er sodann vermittelst dreyer kleiner an den Deckel befestigter Klammern aufgehängt bleibt; hierauf bringt man das Thermometer und zuletzt die Gewichte M, M an ihren Ort. Es wird dann das Feuer unter dem Topfe angezündet, und die Flüssigkeit (welche um Zeit zu gewinnen, schon vorher in einem andern Gefäß zum Sieden gebracht werden kann) so weit erhitzt, bis die nach allen Seiten wirkenden Dämpfe Stärke genug erlangt haben, um den Stempel E mit den Gewichten, durch die er beschwert ist, zu heben. Hat sich der Stempel über das erste Loch L gehoben, so tritt der Dampf heraus, und hält sich mit den Gewichten im Gleichgewicht, oder öffnet sich, wenn das Feuer stärker wird, durch die folgenden Löcher noch mehrere Ausgänge, so lange bis sein Ausströhmen der, durch die Statt findende Intensität der Hitze, hervorgebrachten Menge desselben angemessen ist, wobey aber seine Elasticität immer mit den Ge-

leichten M, M im Gleichgewicht bleibt. Demnach [illegible] daß die Anzahl der Löcher auf die Kraft der [illegible] keinen Einfluß habe, sondern diese steht immer mit den Gewichten in Verhältniß, der Ausgang geschehe durch eine Oeffnung oder durch alle zehn. Aus dieser Einrichtung folgt demnach:

1. Daß, um die Elasticität und die Temperatur der Dämpfe zu erhöhen, man nur die Gewichte und das Feuer vermehren dürfe;

2. Daß, um diese Elasticität der Dämpfe zu messen, nur die Basis des Stempels C mit den Gewichten verglichen werden dürfe, womit er beschwert ist, und um dieselbe während des Verlaufs eines Versuchs auf einer bestimmten Stärke zu erhalten, setzt man die Gewichte mit der Basis des Stempels in ein solches Verhältniß, wie der Versuch erfordert, wobey man nur beobachten muß, immer ein so starkes Feuer zu geben, daß der Dampf genöthigt sey, heraus zu treten;

3. Daß, wenn man dem Topf eine hinreichende Stärke gegeben hat, und diese Stärke berechnet worden ist, man das Maximum der Gewichte kenne, mit denen der Stempel ohne Gefahr beschwert werden kann. Bleibt man daher innerhalb dieser Grenzen, so verschwindet jede Möglichkeit der Gefahr und die Vorrichtung ist von den Abänderungen der Hitze unabhängig; denn die Vermehrung der letztern kann zwar die Menge der Dämpfe vermehren aber nicht ihre Elasticität, welche bloß von den Gewichten abhängt, und die heftigsten Feuersgrade können den Dampf bloß durch mehrere Oeffnungen treiben, aber niemahls [illegible]

durch die Gewichte bestimmte Elasticität über den Grad bringen, noch weniger den Widerstand des Gefäßes, welches sie enthält, überwinden.

4. Der Gebrauch dieses Instruments ist sehr bequem und geschwind. Die meisten Versuche macht man ohne Kamin oder Ofen auf einem kleinen Tisch über einer Weingeist = oder Argandschen Lampe, wodurch sie sehr erleichtert werden und auf welche Art man alle Erscheinungen auch besser beobachten und untersuchen kann. Ich habe mit einer solchen Lampe in den ersten Versuchen die Temperatur der Dämpfe bis 150° der hunderttheiligen Skale getrieben, welches weit unter der möglichen Wirkung ist, die man von dieser Maschine erwarten darf, jedoch über die der ältern Versuche, durch welche man die Gesetze der Ausdehnungsfähigkeit der Dämpfe mittelst der Wärme zu bestimmen suchte.

Die einzige Unbequemlichkeit, welche ich beym Gebrauch dieses Apparats wahrnahm, ist die Nothwendigkeit, den Deckel beständig in dem Topf eingeschlossen zu haben. Um diesem abzuhelfen, erdachte ich die Anwendung eines andern, auf zwey Seiten konischen Ringes V, V; dessen eine Seite an B, B, die andere an A, A paßte. Wenn man den Deckel ganz heraus nehmen will, so hebt man diesen Ring über den Deckel weg, und indem man jenen auf den Boden läßt, so ist nun die Oeffnung groß genug, um diesen ganz heraus bringen zu können, was bisweilen zu wünschen seyn kann. Ich fand jedoch bey diesen Ringe so viel Schwierigkeiten in Hinsicht der Genauigkeit der

Ausführung, daß ich die kleine Unbequemlichkeit der erstern Einrichtung vorziehe, da sie einfach ist und man sich mit ein wenig Uebung und Geschicklichkeit leicht daran gewöhnt.

II.

Bemerkungen über die Ursachen der Unvollkommenheit der Abdampföfen und eine neue Art, sie so zu erbauen, um darin mit Ersparung jede Art von Feuerungsmaterial zu verbrennen.

Vom Bürger Curaudau.

Uebersetzt 2) von A. F. Geßen.

Wie viel Versuche man auch bis jetzt angestellt hat, um Ersparung in den Aufwand des in Manufacturen nothwendigen Brennmaterials zu bringen, so ist man doch noch nicht dahin gekommen, es ohne Verlust anzuwenden. Seit einigen Jahren hat man zwar in der Einrichtung der Oefen in der That sehr auffallende Verbesserungen angebracht; in

2) Aus Annales de Chimie Nro. 138. Prairial XI. T. XLVI. P. 279 — 287. Ich darf bey den Lesern die Kenntniß der vortrefflichen Beobachtungen und Versuche Rumford's über dieses Gegenstand sicher voraussetzen, indessen habe ich es nicht für überflüssig gehalten, ihnen diese kleine Abhandl. C's. vorzulegen, weil er eine eigenthümliche Ansicht hat, die Einige verlachen, wahrscheinlich bloß, weil sie sahen, daß C. auch ein Handwerker mit Zügen einmauern läßt. G.

dessen ist diese Vervollkommenung doch immer nur noch in gewissen Beziehungen geschehen und noch weit von der höchsten Stuffe entfernt. Es wird derselbe Fall seyn mit den Veränderungen, die ich vorschlagen will, weil sie, indem sie zu neuen Beobachtungen Veranlassung geben, zu immer nützlichem Neuerungen werden führen können.

Die physische Unmöglichkeit, bey den Abdampföfen, so wie sie jetzt eingerichtet sind, die Temperatur zu erhöhen, hat mir immer ein Hinderungsmittel ihrer Vervollkommenung zu seyn geschienen, denn man muß nicht glauben, daß die Intensität der Hitze mit der Masse des entzündeten Körpers in geradem Verhältniß stehe, oder daß die durch eine gleiche Menge Holz bewirkte Hitze unter gewissen Umständen nicht größer seyn könne, als unter andern, z. B. wenn die Temperatur schon sehr erhöht ist. Die Hitze wird im letztern Fall weit stärker seyn, als wenn dasselbe Brennmaterial in einem Ofen verbrannt würde, wo der Wärmegrad beständig durch die Verdampfung der im Kessel enthaltenen Flüssigkeit eingeschränkt wird.

Um zu beweisen, daß man nur vermittelst einer schon erhöhten Temperatur eine Verbrennung vortheilhaft veranstalten könne, will ich die Argandsche Lampe zum Beyspiel wählen; sie bietet uns einen Vergleichungspunkt im Kleinen, um die Wirkung, welche die höhere Hitze während des Verbrennungsacts hervorbringt, zu beurtheilen. Wenn diese Lampe mit ihrem gläsernen Rauchfang versehen ist, brennt sie schön hell und das Oel verbreitet während des Verbrennens keinen Rauch. Wenn man aber den Rauchfang abnimt, so brennt das Oel sogleich schlecht, das Licht ist

weniger hell und der Docht verbreitet vielen Rauch. Dies beweiset demnach deutlich, daß es der in dem Rauchfang Statt findende Luftzug und die dadurch um den Docht erregte Hitze ist, welche dazu beytragen, der Verbrennung Energie zu geben. Was diese Meynung noch mehr bestärkt, ist, daß die größere Vollkommenheit, welche man dieser Art Lampen zu geben gewußt hat, vorzüglich von der Form und dem Verhältniß des gläsernen Rauchfangs abhängt.

Dieses Beyspiel muß natürlich auf den Gedanken leiten, daß die Abdampföfen, so wie sie jetzt gebaut sind, die Verbrennung nicht mit Vortheil bewirken können, weil der Boden des Kessels, der durch die Verdampfung der Flüssigkeit immer auf demselben Wärmegrade erhalten wird, sich beständig der Erhöhung der Temperatur widersetzt, woraus folgt, daß die Hitze, welche unzureichend ist, die vollständige Verbrennung der entzündlichen Stoffe zu begünstigen, sie vielmehr in Gas verwandeln als ihre Verbindung mit dem Sauerstoff bewirken werde. Diese Verflüchtigung der Bestandtheile des verbrennlichen Körpers, die der Verbrennung entgehen und allmählig in Gasform übergehen, absorbirt auch einen Theil der Wärme und trägt in Verbindung mit dem Luftzuge dazu bey, die innere Hitze des Ofens zu vermindern und die Erfolge der Verbrennung aufzuhalten.

Diese Bemerkungen, welche mit allen Erscheinungen beym Verbrennen vollkommen übereinstimmen, beweisen, daß der atmosphärische Sauerstoff nur dann kräftig auf die verbrennlichen Körper wirke, wenn sie sich in einer hohen Temperatur befinden, und daß, wenn man an einem

Abdampfkessel eine immer gleiche, sehr starke und von keinem Verlust an Brennmaterial begleitete Hitze anbringen will, das Feuer auf einem Heerde unterhalten werden muß, der mit einem Luftzuge versehen und weit genug vom Kessel entfernt ist, um die Hitze darin gradweise und nach Willkühr erhöhen zu können. Dann werden sich alle Bestandtheile des verbrennlichen Körpers unter Umständen befinden, die ihrer Verbindung mit dem Sauerstoff günstig sind, und unter welchen alle durch diese Verbindung entstandene Wärme ohne Verlust entwickelt und verwandt wird.

Das, was unter solchen Umständen noch mit dazu beyträgt, die Wirkung des Sauerstoffs zu erhöhen, ist seine angemessene Erneuerung; denn je höher die Temperatur eines Ofens gestiegen ist und je leichter die äußere Luft dann hineindringt, um so nöthiger ist es, den Lufzug gehörig zu regieren, und es ist, wenn die Glut auf einen sehr hohen Grad gestiegen ist, sehr vortheilhaft, ihn, weil er sonst zu viel Wärme fortführen würde, zu mäßigen; aber nicht, indem man, wie gewöhnlich, die Oeffnung des Luftzuges verschließt, sondern dadurch, daß man die obere Oeffnung des Rauchfangs verkleinert oder sebst verschließt. Durch dieses Mittel concentrirt man die Wärme im Innern des Ofens und nöthigt sie keinen andern Ausgang als durch die im Kessel befindliche Flüssigkeit zu suchen.

Diese Beobachtung über die Art den Luftzug durch den obern Theil des Rauchfangs zu hemmen, kann ebenfalls bey den hohen Oefen ihre Anwendung finden, und in den Fällen, wo man nöthig hat die Hitze eines Metalls

zu unterhalten, ohne daß es der [illegible] eines glühenden Luftzugs ausgesetzt sey.

Hat man die Oefen den vorhin aufgestellten Grundsätzen gemäß aufgeführt, für die Verschließbarkeit des Rauchfangs gesorgt, und zur Verhinderung der Ableitung der Wärme durch die Wände des Ofens schickliche Mittel [3]) angewandt, so kann man versichert seyn, eine sehr große Ersparung an Brennmaterial und eine Verbrennung ohne den mindesten Rauch zu bewirken. Ich bestehe vorzüglich auf dieser Beobachtung, weil es unwiderleglich dargethan ist, daß ein verbrennlicher Körper nur dann vollständig verbrannt ist, wenn er gar nichts Rußiges verbreitet.

Beschreibung des Ofens Tab. I. Fig. 3.

Die Oeffnung des Gewölbes A muß für gewöhnliche Oefen vier Decimeter breit und $3\frac{1}{2}$ Decimeter hoch seyn. B ist die Stelle des Gewölbes, wo die Verbrennung geschehen soll. Dieses Gewölbe muß wenigstens zwey Meter lang seyn. C stellt einen Kessel vor, der $1\frac{1}{2}$ Meter weit und eben so tief und in eine Mauer von Backsteinen eingesetzt ist. Von dem Grund des Kessels, bis zum Boden des Ofens muß höchstens ein Decimeter Abstand seyn.

3) Curaudau schlägt als einen sehr guten die Wärme schlecht leitenden Mörtel zur Aufführung der Wände ein Gemenge aus gleichen Theilen, dem Volum nach, Thon und gebrauchter Lohe vor. Die letztere verhindert den Mörtel zu reißen, und giebt ihm eine Bindigkeit (onctuosité), durch die er nach dem Trocknen große Festigkeit erhält.

Bey Aufbauung des Ofens ist zu beobachten, die Steine um den Kessel herum demselben nach und nach zu nähern, und den Spielraum zuletzt bis auf drey Centimeter zu vermindern. Dies geschieht bis zu einem Decimeter unter dem Rande des Kessels, alsdann rückt man die Steine dicht hinan. D ist eine zwey Decimeter breite und einen Decimeter hohe Oeffnung welche mit E communicirt. Da wo dieser Kanal aus dem Winkel a tritt, muß man ihm auf jedes Meter in der Länge ein Decimeter in die Weite geben und dieses Verhältniß bis zu der Oeffnung E beobachten.

F ist ein zweyter Kessel, welcher dazu bestimmt ist, durch die bey dem ersten überflüssige Wärme erhitzt zu werden; man könnte, wo es nöthig ist noch mehrere hintereinander anbringen. G ist eine Oeffnung in denselben Verhältnissen wie D. Von dem Winkel b ist zu beobachten, der Oeffnung des Rauchfangs auf zwey Decimeter Weite, fünf Decimeter in der Länge zu geben, und dies Verhältniß bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe zu beobachten. Alsdenn wird die Oeffnung verkleinert, so daß er nicht weniger als einen Decimeter Weite auf drey Decimeter Länge an der obern Oeffnung habe. Hier muß er so eingerichtet seyn, um nach Willkühr verschlossen werden zu können.

III.

Beschreibung einer Reihe von Oefen die unter dem Nahmen der Galeerenöfen bekannt sind, deren Einrichtung weniger Brennmaterial fordert, und die darin vorzunehmenden Arbeiten in kürzerer Zeit vollbringen läßt, als die gewöhnlichen.

Vom Bürger Curaudau.

Uebersezt [5]) von A. F. Gehlen.

In den Werkstätten, wo man Salpetersäure destillirt, bedient man sich zweyer Hülfsmittel, des Thons und der Hitze. Der erstere findet sich häufig genug in der Natur, daß man deshalb nicht so sehr ökonomische Rücksichten zu nehmen nöthig hat. Um so mehr erfordert sie die zweyte; man kann sie nicht anders auf eine anhaltende und angemessene Art erhalten, als durch den Aufwand von Substanzen, deren Preis mit jedem Tage steigt, und deren Verbrauch ein bedächtiger Mensch daher zu vermeiden suchen muß. In dieser Hinsicht habe ich geglaubt, einige Veränderungen in der gewöhnlichen Einrichtung der Galeerenöfen machen zu müssen.

Meine Einrichtung kann eben so gut in allen den Fällen gebraucht werden, wo eine Folge von Operationen derselben Art Statt findet, z. B. bey Sublimation des Salmiacks,

5) Annales de Chimie Nro. 143. Brumaire XII: T. XLVIII. P. 193 — 196.

Concentration der Schwefelsäure, Destillation der Salzsäure ꝛc. Der aus der vorgeschlagenen Neuerung fließende Vortheil kann nicht zweydeutig seyn, denn da wo 24 Stunden nöthig seyn würden um einzeln und auf einander folgend drey Galeeren zu erhitzen, wird man nach meiner Methode nur 14 gebrauchen, und also $\frac{1}{12}$ an Brennmaterial und Arbeit ersparen.

Der Ofen, den ich sogleich beschreiben werde, ist in jeder Reihe acht Meter lang; die Breite ist wie gewöhnlich. Am Ende der Galeere 1. Tab. I. Fig. 2. ist der Hitzkanal, anstatt wagrecht aus dem Ofen zu treten, seitwärts und ohne Unterbrechung in der Fortsetzung des Ofens mit der Galeere 2 verbunden, und eben so diese wieder mit der Galeere 3.

In der Galeere 1 ist A die Thüre des Feuerheerds; B eine Oeffnung, um im Anfang der Operation den Luftzug zu bestimmen; C eine ähnliche Oeffnung zu demselben Dienst.

In 2. ist D die Thüre des Feuerheerds der zweyten Geleere, welche geöffnet wird, wenn die Operation in der ersten geendigt ist. Wenn man die erste acht Stunden geheitzt hat, wird diese nur noch vier bedürfen, um auf denselben Hitzgrad zu kommen. E, F sind eben solche Oeffnungen wie B, C.

In 3. ist G die Thüre des Feuerheerds der dritten Galeere, welche man nach Beendigung der Arbeit in der zweyten öffnet; diese dritte darf nur den vierten Theil der Zeit, welche zur Beendigung der Operation in der ersten Galeere nöthig war, geheitzt werden.

sammenstellung von O und P, die vor dem Versuch um $7\frac{1}{2}$ Grad abwichen, finden wir eben so wenig Zusammenstimmung, da der eine um 27° schwand, während der andere nur 17° zeigte.

Es ist zu bemerken, daß in allen oben angeführten Versuchen die Kapseln mit den Cylindern, welche wir vergleichen, in demselben Ofen in die Glut gestellt waren, und daß die Flüssigkeit, welche auf diesem Ofen erhitzt wurde, um die strahlende Wärme zu bestimmen [11]), bey den Cylindern, welche mit einander verglichen werden, denselben Wärmegrad an einem in die Flüssigkeit getauchten Reaumurschen Thermometer zeigte.

Vergleichen wir jetzt die Cylinder unter sich, die hintereinander in eine Glut gestellt waren, welche die von ihnen erhitzten Flüssigkeiten auf verschiedene Grade der Temperatur brachte, so finden wir daß in der That diejenigen, welche in eine Glut gestellt waren, die der Flüssigkeit eine höhere Temperatur mittheilte, eine größere Zahl von Graden erlangten; man kann aber gewiß nicht die Anzahl derselben als vergleichbar ansehen. So sehen wir z. B. daß Q im zwanzigsten Versuch, wo die Zahl der Grade des in die Flüssigkeit getauchten Thermometers die des Versuchs 22 und 17 überstieg, doch nur um $8\frac{1}{2}$° mehr geschwunden war als Z, obgleich vor dem Versuch beyde gleichviel Grade hatten, während daß T in Versuch 21 wo die Zahl der, durch das in die

11) Dies ist wohl eine sehr unzureichende Bestimmungsart. G.

Flüssigkeit getauchte Thermometer angezeigten Grade die des Versuchs 8 nur um 7 überstieg, doch um 31° mehr geschwunden war als C.

Wir wollten uns unterrichten, ob die Cylinder, welche bereits mehr oder weniger starke Schwindung erlitten hatten, fähig wären, sie von Neuem zu erleiden, und wir fanden, wie man in der Tabelle sieht, daß die Cylinder R, S, T, U, V, X, wovon die meisten bey einer zweyten Probe in Versuch 22 noch etwas, wiewohl auf keine vergleichbare Art, geschwunden waren, bey der dritten Probe in Versuch 23 unverändert geblieben waren. Es ist wahr, daß der Wärmegrad, den das in die Flüssigkeit, welche durch die Glut in Versuch zwey- und dreyundzwanzig erhitzt wurde, getauchte Thermometer anzeigte, geringer war als in Versuch einundzwanzig. Aber eben hieraus halten wir uns befugt herzuleiten, wie wenig Zutrauen ein Instrument verdiene, welches solchen Anomalien unterworfen ist: da mit ein wenig Nachdenken man einsehen muß, daß, wenn einige Beziehung zwischen dem in der Mitte einer Glut Statt habenden Wärmegrade und demjenigen, welcher ausserhalb derselben Glut seine Wirkung thut, vorhanden ist, es zu verwundern sey, daß eine Glut die (im Versuch 22) ausserhalb 17° Wärme weniger zeigte, die innerhalb befindlichen Cylinder doch noch um einige Grade schwinden machte, während daß eine andere Glut (Vers. 23), die ausserhalb 13° Wärme mehr zeigte, eben dieselben Cylinder nicht weiter veränderte, da sie doch die Cylinder W und A A, die noch zu keinem Versuch gebraucht waren, schwinden machte.

Man sage nicht etwa, daß die Grade der concentrirten Wärme gegen die der strahlenden in umgekehrten Verhältniß stehen; denn diese Meynung wird durch die Vergleichung, welche wir zwischen den Cylindern Q und Z, T und G angestellt haben, und die man auf die meisten übrigen ausdehnen kann, widerlegt.

Es genügt uns, diese Zusammenstellungen gemacht zu haben, um unsere obige Meynung, das wenige Zutrauen betreffend, welches man einem so veränderlichen Instrument zugestehen könne, zu unterstützen. Die nachfolgende Tabelle wird diejenigen, welche sich damit bemühen wollen, in den Stand setzen, noch andere zu machen.

Bemerkungen über die nachfolgende Tabelle.

Die Cylinder A, G, I, L sind der zweyten Probe im Versuch 19 unterworfen, zu gleicher Zeit, wie die Cylinder O und P die erste erlitten.

Die Cylinder R, S, T, U, V, X wurden der zweyten Probe im Versuch 22 unterworfen, so wie die Cylinder Y und Z zugleich der ersten.

Dieselben erlitten die dritte Probe in Versuch 23 wie zu gleicher Zeit die Cylinder W und A, A die erste und Y, Z die zweyte.

Tabelle über die zur Prüfung des Wedgwoodschen Pyrometers angestellten Versuche.

Proben.	Nummer der Versuchreihe.	Beziehungsbuchstaben des Cylinders.	Grade. Durch die Cylinder angezeigte. Vor der Probe.	Nach der Probe.	Durch das Schwinden d. Cyl. erhalten.	Des Reaumurschen Thermometers.
Erste.	5	A	1	23	22	73
	6	B	1	12	11	72
	8	C	6	13	7	73
	9	D	5	12	7	67
	10	E	2	12	10	
	11	F	4.5	12	7.5	60
	12	G	6.5	32.5	26	76
	13	H	7	13.5	6.5	
	14	I	1	25	24	76
	15	K	5	25.5	20.5	76
	16	L	7	8.5	1.5	
	17	M	10	14.5	4.5	74
	18	N	7	12	5	76
	19	O	8.5	25.5	17	78
		P	1	28	27	78
	20	Q	8	22.5	14.5	80
	21	R	10	23	13	80
		S	7	43	36	
		T	6	44	38	
		U	3	21.5	18.5	
		V	4	24.5	20.5	
		X	6	26	20	
	22	Y	8	13.5	5.5	63
		Z	8	14	6	
	23	W	7.5	10	2.5	76
		AA	7.5	20	12.5	
Zweyte.	19	A	23	31	8	78
		G	32.5	36.5	4	id.
		I	25	28	3	id.
		L	8.5	26	17.5	id.
	22	R	23	23	0	65
		S	43	44	1	id.
		T	44	48	4	id.
		U	21.5	26	4.5	id.
		V	24.5	25	0.5	id.
		X	26	26	0	id.
	23	Y	13.5	17.5	4	76
		Z	14	22	8	id.
Dritte.	23	R	23	23	0	76
		S	44	44	0	id.
		T	48	48	0	id.
		U	26	26	0	id.
		V	25	25	0	id.
		X	26	26	0	id.

2. Ueber die Thermometer von gebrannter Erde, oder die sogenannten Pyrometer.

Vom Bürger Fourmy,
Fabrikant der Gesundheitsgeschirre.

Im Auszuge übersetzt [12]) von H. Ficinus, aus Dresden.

Die gewöhnlichen Wärmemesser gründen sich bekanntlich darauf, daß die Körper in bestimmten Wärmegraden angemessene Ausdehnung erleiden, wodurch jene Wärmegrade vergleichbar werden. Eine dieser gerade entgegengesetzte Wirkung schien zur Erreichung desselben Zwecks führen zu müssen.

Man weiß, daß die Thonarten durch die Hitze eine mehr oder minder merkliche Zusammenziehung erleiden, die man in der Kunstsprache das Schwinden nennt. Der berühmte Wedgwood faßte den Gedanken, auf diese Eigenschaft ein Pyrometer zu gründen, indem er glaubte, daß diese Zusammenziehung verhältnißmäßig mit der Intensität der Hitze geschehe und demnach ein eben so richtiges Maß für höhere Hitzgrade, als die Ausdehnung des Quecksilbers oder Weingeists für niedere sey.

Ich will hier untersuchen, in wiefern diese Meynung gegründet und das von Wedgwood gesetzte Ziel durch sein Pyrometer erreichbar sey.

12) Aus dem Journal des Mines. Fructidor XI. Nro. 84. Vol. 14. Pag. 423 — 437.

Damit irgend eine Wirkung ein Maß ihrer Ursache abgeben könne, muß nothwendig jene Wirkung von der vorausgesetzten Ursache allein und unveränderlich abhängen und die Intensität der einen immer mit der Intensität der andern in Verhältniß stehen. Wir wollen sehen ob diese drey Bedingungen in der Erscheinung, die uns zum Maß hoher Hitzgrade dient, erfüllt sind.

1. Mehrere Umstände tragen dazu bey, die Wirkung der Wärme auf Thongemische zu modificiren. Es ist bekannt, daß letztere in irgend einer bestimmten Temperatur um so viel mehr schwinden, je länger sie derselben ausgesetzt sind, und daß sie in einer niedern, aber länger anhaltenden, es eben so sehr thun als in einer höhern, aber kürzere Zeit durch dauernden. Eben so gewiß ist es, daß bey einem jählingen heftigen Feuer die erdigen Molekülen sich nicht so sehr nähern, als bey einem nach und nach vermehrten; wozu noch kommt, daß unter Umständen eine übereilte Einwirkung der Hitze eine so beträchtliche Gasentwickelung hervorbringt, daß Statt einer Zusammenziehung vielmehr ein Aufblähen erfolgt.

Die Wirkung der Hitze hängt demnach nicht von ihrer Intensität allein, sondern auch von der Dauer und der Art ihrer Anwendung ab, und das Schwinden muß daher bey demselben Hitzgrade abweichend ausfallen können.

2. Giebt die größere oder geringere Genauigkeit in der Verfertigung der kleinen Pyrometerstücke sehr viel Veranlassung zu Abweichungen im Schwinden. Wie viele Vorsicht man auch dabey anwende, so kann die Masse doch

das Schwinden mehr oder weniger nachlassend seyn. Nimt man nun noch an, was nicht allein sehr möglich ist, sondern auch häufig wirklich Statt findet, daß derjenige Bestandtheil, von dem wir annahmen, daß er später in Thätigkeit komme, anstatt zu schwinden, in eine Art von Aufbrausen gerathe, wie die meisten Substanzen, welche zur Verglasung geneigt sind, so wird offenbar ein Aufblähen erfolgen, und das Schwinden des Gemisches wird, anstatt fortschreitend zu wachsen, aufhören oder gar zurück gehen.

Die stuffenweise und anhaltend vermehrte Hitze zieht demnach nicht nur nicht nothwendig ein verhältnißmäßig wachsendes anhaltendes Schwinden nach sich, sondern dieses erfolgt überhaupt nicht einmahl immer.

Es ist nicht zu zweifeln, daß man durch möglichste Vereinfachung des Thongemisches diesen doppelten Fehler des unverhältnißmäßigen und nicht anhaltenden Schwindens vermindern würde; allein 1) läßt sich diese Vereinfachung nur bis auf einen gewissen Grad treiben, weil sonst andere nachher zu erwähnende Nachtheile eintreten, und 2) wenn man auch wirklich dahin käme jene Fehler gänzlich zu heben, so würde man damit noch nichts gewonnen haben: denn sobald das stuffenweise und anhaltende Schwinden nicht einzig durch die Temperatur bewirkt wird, kann es diese nicht genau anzeigen. Nun hat man aber oben gesehen, daß diese Erscheinung durch verschiedene zleichzeitige Ursachen modificirt werden könne, und ein Instrument daher, welches nur die Grade der Zusammenziehung angiebt, zeigt das Resultat verschiedener Ursachen, und nicht einzig und unveränderlich die Ursache, die es anzeigen soll, die Intensität der Wärme.

Ich

Ich habe zu mehrerer Deutlichkeit die Thongemische als möglichst einfach angenommen. Man sieht leicht, daß, je zusammengesetzter sie sind, desto mehr die von ihrer chemischen Mischung abhängenden Ursachen der Ungenauigkeit an Kraft zunehmen müssen. Diejenigen aber, welche man bis jetzt zu den pyrometrischen Körpern gebraucht hat, sind bey weitem zusammengesetzter und müssen also wirklich in ihren Anzeigen sehr unsicher seyn. Diejenigen, welche Wedgwood zuerst anwandte, „verwandelten sich in eine halbverglaste porcellainartige Masse", und dennoch zogen sie sich regelmäßig zusammen. Die, welche er später gebrauchte, „nahmen nie den mindesten Antheil von halbverglaster Beschaffenheit an".

Es ist schwer zu glauben, daß das Schwinden dieser letztern den nähmlichen Gang befolgt habe, als das der erstern. Ich will mich nicht dabey aufhalten, weder diesen Zweifel weiter zu verfolgen noch zu untersuchen, bis zu welchem Grade dem Verfasser die Verfertigung der nach und nach angewandten Thonpasten geglückt ist. Aber entweder war das Verfahren dabey das Resultat einer Theorie, oder die Zusammensetzung war bloß das Werk eines Zufalls.

Im erstern Fall könnte man fragen, was für eine Theorie diese sey, da der Verfasser sie nicht mittheilt, wüßte man nicht, daß die Thatsachen, auf denen sie errichtet werden könnte, zu seiner Zeit eben so wenig vorhanden waren als jetzt. Daß aber jene Zusammensetzung, wenn wirklich eine Statt fand, nicht nach einer bestimmten Methode unternommen wurde, beweiset sich dadurch, daß der Verfasser bey der Wiederholung sich nicht gleich blieb.

Alle, die einen anhaltenden Gebrauch von seinen Pyrometern gemacht haben, wissen, daß die später von ihm verfertigten nicht so genau waren als die ersten.

Was aber vorzüglich zum Beweise dient, daß dieses System nicht auf eine unveränderliche Eigenschaft der Thongemische gegründet sey, ist: daß alle diejenigen, welche den Wedgwood'schen ähnliche pyrometrische Thongemische machten, Resultate erhielten, die weder mit den seinigen, noch unter sich übereinstimmten.

Offenbar kann also ein Pyrometer, welches sich auf das Schwinden der Thongemische gründet, nicht als ein genaues Instrument angesehen werden. Dies ist indessen kein Grund, es gänzlich aus den Fabriken zu verbannen. So unvollkommen es ist, so kann es doch seinen Nutzen haben, der nicht zu verwerfen ist, wenigstens so lange wir nichts Besseres besitzen. Seine Aussagen dürfen nicht ohne strenge Prüfung angenommen werden, aber man kann doch dadurch zu interessanten Wahrheiten gelangen. Daß ich seine Unvollkommenheiten aufdecke, geschieht auch nicht in der Absicht, es zu verwerfen, sondern ich hielt es für nützlich, weil sie mir vermindert werden zu können scheinen. Dies hängt von der chemischen Zusammensetzung der Thonpaste und von ihren verschiedenen Zubereitungen ab. Die chemische Zusammensetzung beruht auf der Natur der erdigen Bestandtheile der Paste und auf ihrer Verbindung unter einander.

Es ist einzusehen: 1) daß, je einfacher die Misch- ist, desto regelmäßiger das Schwinden seyn wird; größer ihre Fähigkeit ist, zu schwinden, desto ausgeb

Ich habe zu mehrerer Deutlichkeit die Thongemische als möglichst einfach angenommen. Man sieht leicht, daß, je zusammengesetzter sie sind, desto mehr die von ihrer chemischen Mischung abhängenden Ursachen der Ungenauigkeit an Kraft zunehmen müssen. Diejenigen aber, welche man bis jetzt zu den pyrometrischen Körpern gebraucht hat, sind bey weitem zusammengesetzter und müssen also wirklich in ihren Anzeigen sehr unsicher seyn. Diejenigen, welche Wedgwood zuerst anwandte, „verwandelten sich in eine halbverglaste porcellainartige Masse", und dennoch zogen sie sich regelmäßig zusammen. Die, welche er später gebrauchte, „nahmen nie den mindesten Antheil von halbverglaster Beschaffenheit an".

Es ist schwer zu glauben, daß das Schwinden dieser letztern den nähmlichen Gang befolgt habe, als das der erstern. Ich will mich nicht dabey aufhalten, weder diesen Zweifel weiter zu verfolgen noch zu untersuchen, bis zu welchem Grade dem Verfasser die Verfertigung der nach und nach angewandten Thonpasten geglückt ist. Aber entweder war das Verfahren dabey das Resultat einer Theorie, oder die Zusammensetzung war bloß das Werk eines Zufalls.

Im erstern Fall könnte man fragen, was für eine Theorie diese sey, da der Verfasser sie nicht mittheilt, wüßte man nicht, daß die Thatsachen, auf denen sie errichtet werden könnte, zu seiner Zeit eben so wenig vorhanden waren als jetzt. Daß aber jene Zusammensetzung, wenn wirklich eine Statt fand, nicht nach einer bestimmten Methode unternommen wurde, beweiset sich dadurch, daß der Verfasser bey [illegible] nicht gleich blieb.

II. Correſpondenz; Notizen; Nekrolog.

1. Correſpondenz.

Paris, den 28. May 1804.

— Klaproth wird Ihnen geſagt haben, daß Vauquelin noch immer nicht den Gedanken aufgeben möchte, daß die neuentdeckte Subſtanz etwas Eiſen enthalte, allein das Zutrauen welches er in die Erfahrungen unſeres Landsmanns ſetzt, hält ihn ab, etwas näheres über dieſen Punkt zu entſcheiden, bevor er nicht in Stand geſetzt wird, die Verſuche an größern Quantitäten zu wiederholen *). Vauquelin beſchäftigt ſich, ſeitdem er im Jardin des Plantes iſt, beſonders mit vegetabiliſcher Chemie; er unterſucht die verſchiedenen Mehlarten, um ſie unter einander zu ve

---

*) Ob die [illegible]

gleichen. Allein diese Versuche erfordern Zeit, und die Resultate derselben dürften sobald nicht ins Publikum kommen. Ich brauche Ihnen nicht zu sagen von welchen wichtigen Folgen sie für Physiologie, für Oeconomie, für Medizin u. s. w. seyn müssen. — Herr Laugier hat sich unterdessen mit der Analyse des Strahlsteins Actinote des Hauy beschäftigt, worin er unter andern Chromium gefunden hat [2]). Die Wieglebsche Analyse desselben fand er so verschieden von der seinigen, daß er der Meynung ist, er habe eine ganz andere Substanz unter Händen gehabt. — Schon vor einiger Zeit und zwar vor der Entdeckung des neuen Metalls in der Platina, hatte das Institut einen Theil seiner Platina den Hrn. Necker zum Reinigen überschickt, und es nachher von einem gewöhnlichen Goldschmiede zu einer Coffeekanne deren Verfertigung viel Geschmeidigkeit erfordert, verarbeiten lassen, um dadurch die beste Methode des Reinigens auszumitteln. Es ergab sich aus den Versuchen, daß die Auflösung der Platina in Königswasser, und das Niederschlagen derselben durch Salmiack am leichtesten dieses Metall rein und zum Verarbeiten geschickt verschafft, wofern man nur das rothe Oxyd von dem gelben absondert, und nur das letzte anwender. Da die Schwerflüssigkeit des Platins in das neue Metall, das es enthält, gesetzt worden ist, so erklärt sich dieser Umstand durch die neuern Versuche.

Dartigues hat neulichst einige artige Beobachtungen über das Undurchsichtigwerden, oder vielmehr über die Devitrification des Glases gegeben, so wie auch über einige Phänomene die während der Krystallisation desselben vorgehen. Reaumur hat bekanntlich schon bemerkt, daß einige glasartige Substanzen ihre Durchsichtigkeit verlieren, wenn man sie, umgeben von andern, einem anhaltenden Feuer aussetzt; und solche veränderte Massen bekamen den Nahmen des Reaumurschen Porcellains. James Hall bemerkte späterhin bey seinen Versuchen mit den Laven: daß auch diese beym langsamen Erkalten, wenn sie geschmolzen sind, aus der glasartigen in die steinige Gestalt sich veränderten, und daß letztere nachher eine weit größere Hitze

2) Man sehe weiter unten auch meine Erfahrungen über diesen Gegenstand. G.

zum Schmelzen bedurften als vorher zum Verfertigen des Glases erforderlich war. Kirwan erklärte dieses, wie Berthollet meynt, mit Recht, durch die größere Cohäsion, die die Bestandtheile, die am wenigsten schmelzbar sind, beym langsamen Erkalten annehmen, dadurch sich absonderten, und auf die andern benachbarten Theile nicht mehr die Wirkung ausübten, die im Glase die Schmelzbarkeit vermehrt. Diese Wirkung, fügt er hinzu, ist mit der nicht zu verwechseln, die vom Verdunsten der alkalischen Theile des Glases entsteht. Dartigues suchte dem zu Folge zuerst im Allgemeinen die Mischung zu bestimmen, bey welcher das Glas devitrificirt wird, so wie die Umstände aufzufinden, unter welchen die Krystallisation erfolgt die man in solchen devitrificirten Gläsern wahrnimt. Das Glas, sagt er, ist das Resultat einer Verbindung verschiedener erdigen und alkalischen Substanzen, die bey einer hohen Temperatur sich bildet, und bey einer etwas niedrigern als die des Schmelzpunktes breyartig (pateux) wird; erhält man die Verbindung in diesem Zustande so trennen sich die minder schmelzbaren Erdarten, und die Homogenität und Durchsichtigkeit der Mischung hört auf, die Masse bekommt ein erdiges Ansehen, und die Theile, die sich niederschlagen können, erhalten eine krystallinische Gestalt.

Alle Beobachtungen lassen sich leicht unter diese Theorie bringen; das Glas z. E. welches in die Spalten, die sich in der Masse des Ofens befinden, hineinfließt, wo es langsam erkaltet, enthält die Krystalle und die Phänomene des Entglasens häufiger, als das, welches man im Tiegel hat.

Je weniger Alkali und je mehr Kieselerde das Glas enthält, je leichter entglast es sich. Setzt man grüne Bouteillen einer Hitze aus, daß sie weich werden, so verwandeln sie sich in Reaumursches Porcellain. Das Cement, das man gewöhnlich braucht, meynt Dartigues, trage zur Entziehung des Alkalis des Glases nichts bey; allein das ist ein Punkt, der noch auszumachen ist. Die Verminderung des Alkalis scheint überhaupt auch die Verminderung des Flüssigseyns zur Folge zu haben, welches dem Gefäße die Fähigkeit giebt seine Gestalt zu erhalten.

Diese Data entlehne ich aus dem Berichte den die Herrn Berthollet und Monge über die Arbeit dieses tüchtigen

Chemikers gegeben haben. Dartigues, der selbst eine Glasfabrike besitzt, arbeitet übrigens an einer Beschreibung derselben, die als Fortsetzung der bekannten Sammlung des arts et metiers dienen soll.

Schade ist es vielleicht, daß in erwähnter Abhandlung des Herrn Dartigues die Krystalle nicht genauer bestimmt sind, die das Glas bildet; aus der chemischen Untersuchung dieser hätte sich der kräftigste Beweis für die obige Theorie führen lassen.

Ich will Ihnen jetzt einige Versuche des Grafen Rumford über die Wärme mittheilen, die in ihrer Fortsetzung stets wichtiger werden, und wegen der Anwendungen, die sich davon in der Chemie machen lassen werden, auch in Ihrem Journale in der Kürze angeführt zu werden verdienen. Nachdem der Herr Graf nehmlich ein sehr empfindliches Luftthermometer ersonnen hat, welches schon in einer Entfernung von 3 Fuß durch das bloße Annähern der Hand beweglich wird, fand er mit demselben daß die unpolirten Körper mehr Wärme ausströmen als die polirten, so wie die mit schwarzen Ruß bedeckten mehr als die oxydirten. Ferner konnte er auch die ausstrahlende Wärme, oder (da er eine kaltmachende Materie annimt) die ausstrahlende Kälte, wenn er sie durch die Oeffnung eines Hörrohrs gehen ließ, concentriren, und dies veranlaßte ihn überhaupt die Schwingungen des Wärmestoffs in gewisser Hinsicht mit den Schallschwingungen zu vergleichen. Diese Versuche die er anfänglich mit Scheiben oder mit Kugeln, die bald mit Eis bald mit kochendem Wasser angefüllt hatte, anstellte, leiteten ihn auf eine eigene Theorie der Wärmemittheilung, und besonders auf sehr sinnreiche und interessante Versuche, die zur Aufklärung jeder Theorie dienen können.

Er füllte nähmlich gleiche metallene polirte Gefäße mit kochendem Wasser und ein anders Mahl mit Eis, schwärzte jedes Mahl eins derselben bey einer Wachskerze, und untersuchte mit einem in der Mitte befindlichen Thermometer, wie viel Zeit die in denselben enthaltenen Flüssigkeiten zum Erwärmen oder zum Erkalten brauchten. Das polirte Gefäß brauchte zwey Mahl so viel Zeit hierzu als das geschwärzte. Statt der Schwärze der Lichtflamme brauchte er nachher zur Bekleidung des einen

Gefäßes Leinwand, und das polirte Gefäß bedurfte in diesem Falle 55 Minuten, um 10 Grad Farenh. zu erkalten, statt das daß mit Leinwand bekleidete nur 36 Minuten brauchte. Endlich bekleidete er ein Gefäß mit 2, 3, 4 Lagen Copalfirniß und stets erkaltete das polirte Gefäß langsamer als dieses bedeckte. Was aber besonders merkwürdig ist, ist der Umstand: daß, als er das mit Firniß bedeckte Gefäß, nachdem er es verschiedentlich mit Farben bemalt hatte, die alle die Erfahrung nicht änderten, endlich mit Gold- und Silberschläger-Blättchen belegte, die Erkaltung in diesem blanken Gefäße wiederum eben so langsam vorging, als in dem ursprünglich polirten Gefäße selbst. —

Ein Pelz erhält weit länger die Wärme eines Körpers wenn das Haar nach außen als wenn es nach innen gekehrt ist. Rumford erklärt dieses aus der Politur der Thierhaare. Anderseits fand er auch, daß Gefäße mit glatter Oberfläche sich minder schnell erwärmen, als die mit rauher Oberfläche, wenn man sie aus kalten in warme Zimmer bringt. Selbst den alten von Klaproth wiederholten Versuch des schweren Verdunsten des Wassertropfens, den man auf glühendes Eisen fallen läßt, erklärt der Graf R. durch die Schwierigkeit, mit der der polirte Tropfen Hitze annimt, bevor seine Schwere ihn seine Form verändern und sich verbreiten macht. Schwärzte man das Innere eines Löffels und ließ man einen großen Tropfen darin fallen, indem man diesen Löffel über einer Lichtkerze hielt, so war man oft in Gefahr sich an der entfernten Handhabe zu verbrennen, und der naße Finger zischte an demselben, während daß der Tropfen im Löffel noch seine Gestalt behielt, und ohne Gefahr sich zu brennen in die hohle Hand gegossen werden konnte. Auf ähnliche Weise kann man einen an der Spitze eines Schwefelhölzchens hängenden Tropfen behutsam in die Kerze halten, ohne daß er verdunstet, bevor nicht etwa das Holz Feuer fängt und so die Wärme nach und nach mittheilt. —

Die Politur der Körper macht, daß sie nicht nur in freier Luft die Wärme langsamer fahren lassen, sondern dasselbe geschieht auch wenn sie von Eis und Wasser umgeben sind. Zwey Gefäße von Metall, von welchen eins

geschwärzt, das andere polirt war, wurden mit kochendem Wasser angefüllt, in einem andern mit Eis gefüllten zum Erkalten hingestellt, und beobachtet. Das Resultat war, daß der polirte Körper um von 55° R. auf 50° zu fallen 11 Minuten und 7 Secunden brauchte, Statt daß der geschwärzte nur 7 Minuten 50 Secunden nöthig hatte. — Um von 10° zu 5° R. zu fallen, hatte ersterer sogar 183^{m} 45^{s} der geschwärzte nur 85^{m} 15^{s} nöthig; allein dieses allzustark veränderte Verhältniß, kommt wie R. glaubt, wahrscheinlich von der größern Schwierigkeit her, die das Thermometer hat, die geringern Grade der Wärme schnell anzunehmen. Hieraus glaubt er nun den Schluß ziehen zu können, daß, wenn die Intensität der Strahlenwirkung eines Körpers im umgekehrten Verhältniß der Quadrate der Entfernung ist, so muß ein warmer Körper, der in einer ruhigen Luft oder sonst von kältern Flüssigkeiten umgeben sich befindet, in stets gleicher Zeit erkalten, wofern nur die Oberfläche desselben in der gegebenen Temperatur dieselbe ist.

Die Einwirkung der umgebenden Luft scheint übrigens in eingesperrten Zimmern geringer zu seyn, als man gewöhnlich glaubte und beträgt, wie direkte Versuche dem Grafen R. gelehrt haben nicht $\frac{1}{21}$ von dem, was der Körper verliert und gegen die entfernten starren Körper ausströmt.

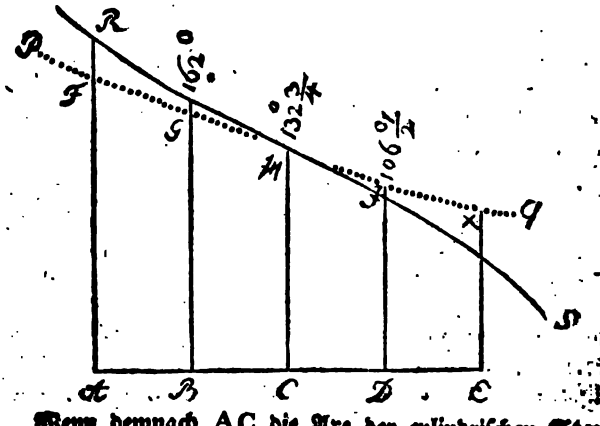
Ein andres Mahl füllte R. zwey genau verglichene Gefäße, von welchen das eine von Blech, das andere von Glas war und welche beyde aufgehängt waren, mit heissem Wasser, indem er in die Mitte derselben ein Thermometer setzte, und die Erkaltung immer jede 5 Minuten, 8 Stunden lang untersuchte. Das Glas war dick und da dasselbe gewöhnlich für einen schlechteren Leiter der Wärme, als das Metall gehalten wird, so hätte man glauben sollen, daß das Wasser in dem blechernen Gefäße eher erkalten müßte, allein es erfolgte das Gegentheil; das Glas erkaltete noch ein Mahl so schnell als das Metall, denn in dem blechernen Gefäß brauchte das Wasser 56 Minuten, um 10 Grade Fahrenheit zu erkalten, statt daß das Glas nur 30 Minuten brauchte. Der Hr. Graf erklärt dieses nach einer Theorie, nach welcher die Körper nicht

eigentlich von einem materiellen Wärmestoff durchdrungen werden, sondern sich wechselseitig warm- und kaltmachende Strahlen einander entgegenschicken, um sich ins Gleichgewicht zu setzen. Diese Wärmestrahlen haben aber nach ihm das mit den Lichtstrahlen gemein, daß sie einen Körper durchdringen können, oder auch von ihm zurückgeworfen werden. Sie durchdringen demnach in diesem Falle leicht das Glas, in dem blechernen Gefäße wurden sie aber zurückgeworfen. Ohne jedoch bey dieser Theorie, die vielleicht in mehrerer Hinsicht noch Prüfung und Entwickelung bedarf, länger zu verweilen, will ich lieber fortfahren die Versuche weiter zu verfolgen, die so vielfältigen Stoff zum Nachdenken, und so vorzügliches Interesse gewähren. Zwey gleiche kupferne Gefäße, von welchen das eine sehr blank polirt, das andere mit Schmirgel etwas rauh gerieben wurde, wurden mit Wasser gefüllt aufgehängt, indem man ein Thermometer in die Axe derselben stellte, und die Temperaturveränderung untersuchte. Das Erkalten des Wassers erfolgte in beyden fast zu gleicher Zeit; enthielten aber die Ritzen des mit Schmirgel abgeriebenen Gefäßes nur den mindesten Schmutz, so war das Ausströmen der Wärme des rauhen Gefäßes schneller. Also scheint das Phänomen der schnellern Erkaltung nicht so sehr der grossern oder geringern Politur, sondern der stärkern Rauhigkeit, die fremde Körper, wie Ueberzüge, verursachen, zuzuschreiben zu seyn, und eine unpolirte Fläche ist demnach von einer minder glänzenden wohl zu unterscheiden. R. scheint unter der erstern nur eine solche zu verstehen, die durchaus gar kein Licht reflectirt und mit fremden Körpern bedeckt ist. (Man sieht, im Vorbeygehen sey es gesagt, daß dieser Versuch vielleicht nicht ganz ungezwungen unter die allgemeine oben gegebene Erklärungsart, wo das schnellere Erkalten der bloßen Rauhigkeit der Fläche zugeschrieben wird, sich bringen läßt, und auch dem Versuche mit Gold- und Silberblättchen nicht anpaßt; allein ohne hierüber, wie über manches Andere etwas anmerken zu wollen, ist es stets schätzenswerth, von einem Manne der mit so eigenem Genie und mit so eigener Genauigkeit Versuche angiebt, so interessante Erfahrungen zu erhalten, ohne Rücksicht des Weges, auf dem er sie anzustellen veranlaßt worden ist, der sich, wenn erst eine gehörige Menge solcher Erfahrungen gesammelt ist, leichter auf den Mittelpunkt führen lassen

wird, aus welchem sie gemeinschaftlich wie von einer Basis, oder einem Naturprincip ausgehen.) Der Grund aber warum eine mit Erhabenheiten und Vertiefungen versehene Fläche wie die mit Schmirgel rauh gemachte, nicht mehr Wärme fahren läßt, als eine ganz glatt polirte, giebt R. die Veranlassung, sich der Idee entgegenzusetzen, als wäre ein warmer Körper ein mit Wärmestoff wie ein Schwamm mit Wasser, durchdrungener Körper; welches, wenn man die Analogie weiter triebe, auf die Vergleichung führt, daß ein wärmestrahlender Körper einem verdünstenden ähnlich ist. Nun ist aber das Verdunsten in Verhältniß mit der Oberfläche, und eine bergige Meile verdunstet mehr als eine flache, statt daß das Erkalten im letztern Versuche gleich ist. Nimt man aber mit ihm an, daß die Art, wie die Körper sich ins Gleichgewicht der Temperatur zu setzen suchen, einem Strahlen, wie dem des Sonnenlichts, zuzuschreiben ist, so erkaltet eine mit Erhabenheiten versehene Fläche nicht mehr als eine glatte. Doch ohne, wie gesagt, bey dieser sinnreich scheinenden Erklärung zu verweilen, führe ich Sie lieber zu noch interessantern Versuchen.

Nachdem R. nähmlich mehrere Versuche mit Flüssigkeiten angestellt hat, wollte er nun auch den Durchgang der Wärme durch feste Körper besonders durch Metalle untersuchen. Zwey cylindrische Gefäße von Blech, die an einer Seite flach waren, wurden an dieser letztern durch einen soliden Cylinder oder etwas dicke Stange von Kupfer (deren Dimensionen überhaupt genau angezeigt sind) in Verbindung gebracht. Die beyden Enden der Stange waren nähmlich in eine Oeffnung dieser Fläche gebohret, so daß sie die innere Fläche der cylindrischen Gefäße bilden halfen. In die Stange wurden 3 gleichweit von einander stehende verticale Löcher gebohrt, die sie in 4 gleiche Theile theilten, und in jedes dieser Löcher wurde ein Thermometer gesteckt, und der Zwischenraum mit Quecksilber ausgefüllt um die Mittheilung der Temperatur zu befördern. Nun füllte man eins der cylindrischen Gefäße mit zerstoßenem Eis, das andere mit siedendem Wasser, die wie natürlich beyde die Enden der mittlern Stange berührten, und wartete bis die Thermometer stillstehend wurden; doch wurde die letzte halbe Stunde vor ihrem Stillstande auch die allmählige Veränderung aufgezeichnet.

Da nun der mittlere Punkt der Stange zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt befindlich ist, so müßte er die mittlere Temperatur zwischen 212° und 32° das heißt 122° haben. Das Thermometer zwischen dem mittlern und dem Eise mußte 77°, und das zwischen dem mittlern und dem kochenden Wasser 167° Fahrenheit anzeigen. Ueberhaupt stiege die Temperatur jedes Partikelchens der Stange in arithmetischer Progression. Dieses setzt aber in der Theorie voraus, daß der Körper ganz isolirt von irgend einem umgebenden Medium sey, das ihm Wärme giebt oder entzieht. Setzt man aber, daß die umgebende Luft 32° F. hat, so wird der wärmste Theil der Stange wie natürlich die meiste Wärme verlieren, und der Verlust wird je mehr es zum Gefäße mit Eis sich nähert stets abnehmen. Die Schnelligkeit, mit welcher ein Körper erkaltet, ist stets der Differenz proportional, die zwischen seiner Temperatur und dem Medium, in welchem er sich befindet, Statt hat. Die Stange nimt also vom Gefäße mit kochendem Wasser an, nach dem mit Eis gefüllten zu an Temperatur stets ab, und diese Abnahme wird durch die Einwirkung der Luft beschleunigt, aber auch gegen den Gefrierpunkt zu wiederum vermindert, wo die Temperatur der Wände mit der der umgebenden Luft mehr übereinstimmt. Hieraus kann man den Schluß ziehen: daß, wenn eine Anzahl Punkte in gleicher Entfernung von der Axe der Stange angenommen werden, die correspondirenden Temperaturen dieser Punkte in geometrischen Verhältnissen fortgehen werden.



Wenn demnach AC die Axe der cylindrischen Stange vorstellt und AB=BC=CD=DE auf AF, BG, CH, DI

EK perpendiculär stehen und den Thermometerstand der Stange AE in den Punkten A, B, C, D, E anzeigen, so würden die Ordonaten AF, BG, CH, u. s. w. in geometrischem Verhältnisse seyn, wenn nähmlich die Abscissen AB, BC, CD, u. s. w. in arithmetischem sind. Die krumme Linie PQ, die das Ende der Ordinaten berührt, ist die logarithmische Curbe. Wäre nun die Temperatur der umgebenden Luft stets 32° Farenh., so wird die krumme Linie zu beyden Enden wie RS andeutet, abweichen.

Will man wissen, wie groß die Abweichung ist, so darf man nur die logarithmische Linie YZ ziehen und sie nach P und Q verlängern. Man findet die Ordonaten alsdann an den

Punkten	A	B	C	D	E	der Stange
statt	212	162	132¾	106½	32	
vielmehr	199,55	162	131	106½	86,35	
die Differenz	—,45	—0	— 1¼	0	+54,35	

Der Unterschied der zwischen der Temperatur des kalten Wassers, und der des Endes des Cylinders Statt findet, welches in Berührung mit demselben ist, läßt nächstdem vermuthen, daß das Wasser wie andere Flüssigkeiten ein schlechter Leiter der Wärme sey. Stand das Thermometer in B auf 162° in C auf 132¾ in D auf 106½, und rührte man die Mischung im Gefäße, worin das Eis war, mit einem Stückchen Holz 22 Minuten lang, so fielen die Thermometer B auf 152°, C auf 111°¼ und D auf 78½. Hörte man zu rühren auf, so stiegen sie innerhalb einer Viertelstunde wieder bis auf ihren alten stationairen Punkt. Durch das Rühren war also die Mittheilung der Kälte stärker, und alles näherte sich den Zahlen, die die Theorie aufgestellt hatte. Da der Gang in der Mitte der cylindrischen Stange am regelmäßigsten ist, so rühren die Abweichungen von den beyden Enden her; die Wassermassen finden nähmlich Schwierigkeit, ihre Temperatur den festen Körpern mitzutheilen. Auch das kochende Wasser wenn es gerührt wurde, machte daß die Wärme besser sich mittheilte und daß die Thermometer des Cylinders stiegen.

Wenn aber nach allen diesem die Resultate der Versuche dennoch nicht ganz mit der theoretischen Berechnung übereinstimmen, so liegt das, wie R. vermuthet, für jetzt noch an der fehlerhaften Construction unserer Thermometer, die er zu vervollkommenen, und für die delicatern physischen Untersuchungen brauchbar zu machen sich bemühen wird.

Herr Biot der gewiß zu den fähigsten mathematischen Köpfen unter den jüngern Mitgliedern des Instituts gehört, wurde durch obige schöne Ideen des Hr. Grafen Rumford veranlaßt, ebenfalls Versuche über die Verbreitung der Wärme mitzutheilen. Er nahm eine Eisenstange von 2 Meter und 2 Decimeter (etwa 6 Fuß) Länge und 3 Centimeter Dicke, bog etwa 23 Centimeter des einen Endes um, und ließ 6 Löcher, die 4 Decimeter von einander entfernt waren, in dieselbe bohren, die er mit Quecksilber füllte und worin er sein Thermometer steckte. Der ganze Apparat wurde von zwey Füßen trocknen Holzes getragen. Nun steckte er das umgebogene Ende der Stange in eine, durch eine Lampe beständig unterhaltene Wärmequelle von 60° R. und bemerkte zu seinem Erstaunen daß die Metalle nicht so gute Wärmeleiter sind, als man gewöhnlich glaubt, denn nachdem die Wärme des Gefäßes 10 Stunden lang unterhalten wurde, war das erste Thermometer doch nur sehr langsam gestiegen, und die Wärme nur bis zum zweyten Thermometer 10 Decimeter weit von der Wärmequelle vorgedrungen. Biot ließ darauf seine Löcher nur stets in einer Entfernung von einem Decimeter bohren und erwärmte Quecksilber bis zum 82° R., dessen er sich zur Quelle bediente, um das Ende der Stange hineinzustecken. Derselbe Wärmegrad wurde durch eine Lampe unterhalten. Nach 4 Stunden stiegen seine Thermometer nicht mehr höher, er wartete aber eine Stunde länger, um zu sehen ob sie auch würklich stationair wären. Da ihm nun die Abtheilungen seiner Stange als Abscissen, die beobachteten Thermometerhöhen als Ordinaten dienen, die die Logarithmen der Abscissen sind, so konnte er nach einer algebraischen Formel die krumme Linie berechnen, in welcher die Zunahme der Temperatur seiner Thermometer geschehen mußte. Diese verglich er nun mit den Resultaten der Versuche, und entwarf folgende Tabelle des Versuchs, wo das umgebogene Ende der Eisenstange in Quecksilber von 82° R. getaucht war.

Reihe

Reihe der Thermometer	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur derselben	69°	23°,5	14°,	9°	5,75	3,75	1°,75	1°	
berechnete Tempera.	68,63	23°,	14°,16	9°	5,55	3,45	1,33	0,51	Wedgwoodn
Unterschied zwischen der Beobachtung und Berechnung	+0,37	0	—0,16	0°	+0,20	+0,30	+0,42	+0,49	

Die Temperatur der Luft war 13° R. und von diesem Grade an rechnen die Beobachtungen.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Wärme sich nicht über das 8te Thermometer verbreitete, und daß die Beobachtung keines Thermometers um 0,5° von der berechneten Tabelle abweicht. Da nun diese Abweichung der Cohäsion, den hölzernen Füßen, der Unregelmäßigkeit der Eisenstange, der Politur, u. s. w. zugeschrieben werden muß, und so geringfügig ist, so ist das Gesetz, nach welchem sich die Wärme in der Eisenstange verbreitet, als gefunden anzusehen.

Nach seiner Formel konnte Biot nun auch aus einigen Beobachtungen seiner Thermometer den Wärmegrad seiner Stange an dem Orte berechnen, wo sie mit dem heißen Quecksilber im Gleichgewicht ist, er fand diesen Grad mit der Erfahrung bis auf 0°,4 völlig übereinstimmend. Durch ähnliche Berechnung konnte er sich auch Rechenschaft geben, woher es komme, daß die letzten Thermometer stationaire würden und sich nicht mehr bewegten, denn es würde eine Temperatur von 23,984° R., das heißt eine 4 Mahl beträchtlichere als die Wärme ist, die es nach Wedgwood erfordert um Eisen flüssig zu machen, bedurft haben, um das letzte Thermometer nur um einen Grad steigen zu machen. Daher ist es auch physisch unmöglich eine Stange von 2,6 Meter um einen

Grad durch die Erhitzung des andern Endes zu erwärmen, weil letzteres ehe dieses geschieht zusammenschmelzen müßte.

Ich theile Ihnen nicht die Resultate mit einer Kupferstange in heißem Quecksilber, und einer Eisenstange in geschmolzenem Zinn und Bley mit, weil alles dieses doch nur dasselbe Gesetz bewiesen hat, und die Berechnung von der Erfahrung nie mehr und größtentheils weniger als 0°,5 abwich, wohl aber muß ich Ihnen die schöne Anwendung mittheilen, die Biot von seiner Idee macht. Jedermann kennt die Unbrauchbarkeit der Thermometer zur Messung hoher Temperaturen, und die Unvollkommenheit der Pyrometer. Newton wollte sich des Erkaltens und Gerinnens der schmelzenden Körper bedienen, um nach ihnen die höchsten Wärmegrade zu messen, allein man weiß, wie schwer der Punkt zu bestimmen ist, wenn Körper anfangen fest zu werden, und der mindeste Unterschied der Zeit bewirkt einen großen Rechnungsfehler. Wendete man das geometrische Gesetz, nach welchem Wärme in einer Metallstange sich mittheilt, zur Bestimmung hoher Temperaturen an, so dürfte man nur die Thermometerhöhe einiger Abscissen derselben, und die Entfernung dieser Punkte vom Brennpunkte wissen, um nach der Formel den Wärmegrad der letztern zu wissen. Da aber die Resultate der Versuche durch erwähnte Nebenumstände etwas verschieden ausfallen, so muß man die Versuche mit einer Eisen- und Kupferstange machen, und das mittlere Verhältniß zur Correction brauchen, wäre alsdann der Versuch nur um 0°,5 von der Berührung verschieden, so könnte man annehmen, daß das Resultat richtig sey.

Nach dieser Methode fand Biot die Temperatur des schmelzenden Bleys mit der Eisenstange 206°,40 R.; mit der Kupferstange 210°86 R. Da hier der Unterschied ungefähr nur 4° beträgt, so möchte das Resultat der Wahrheit ziemlich nahe seyn. Newton setzte dagegen die Temperatur desselben auf 225°R. Die Hitze des schmelzenden Zinnes, kam dem von Newton angegebenen Grade von 168° ziemlich nahe.

Ich glaube Sie nach der Mittheilung solcher interessanten Versuche und Resultate mit nichts angenehmern

unterhalten zu können als mit der Nachricht, daß Chaptal wiederum einen Brief von unserm Landsmann Alex. v. Humboldt erhalten hat, der wenn ich nicht irre vom März auf der Insel Cuba geschrieben ist, und nur wenige eudiometrische Versuche in Bergwerken und Vulcanen enthält, aber vorzüglich die Nachricht, daß er im Begriff sey, nach Charlestown und Philadelphia, und von da nach Europa zurückzureisen, wo er wahrscheinlich noch vor dem Herbst eintreffen wird.

W. Friedländer.

2. Notizen.

1. Ueber Dünger-Surrogate [1]).

Vom Geh. Rath Hermbstädt.

Um Mittel angeben zu können, welche in Ermangelung des natürlichen Düngers zur Befruchtung des Bodens angewandt werden könnten, müßten vor allen Dingen die Fragen beantwortet werden: was ist Dünger und wie wirkt derselbe beym Ackerbau? Hieran hat man bisher wenig oder gar nicht gedacht, und man ist daher von keiner festen Basis ausgegangen; man hat noch nicht gehörige Rücksicht auf den Unterschied zwischen eigentlich düngenden Substanzen und solchen, welche den Boden nur (mechanisch) vorbereiten, genommen, ein Unterschied, der in gewisser Hinsicht und in Ansehung einzelner Gewächse zwar nur relativ, im allgemeinen aber doch gegründet ist. Glaubt man bey Aufsuchung von Düngersurrogaten von solchen Punkten nicht ausgehen, sich von keiner Theorie leiten lassen, sondern sich bloß an Erfahrungen halten zu dürfen: so ist hierbey zu bedenken, daß solche Erfahrungen selten oder nie rein sind, indem der wahrgenommene Erfolg von unbeachteten Umständen abgehangen haben kann. Die daraus gezogenen Folgerungen können daher nicht anders als einseitig seyn, und müssen, sobald sie verallgemeinert werden, zu Fehlern veranlassen. Hierin liegt der Grund so vieler entgegengesetzten Behauptungen, über die gute oder schlechte Wirkung dieses oder jenes künstlichen

1) Aus einer mir geneigt mitgetheilten, den 13. May 1802 vorgelesenen Abhandlung genommen, welche mit kritischer Beziehung auf die gekrönten Beantwortungen der über diesen Gegenstand von der Academie der Wissenschaften zu Berlin aufgegebenen Preisfrage abgefaßt war, und aus welcher ich das auch ohne diese Beziehung Interessante ausgezogen habe. G.

Düngungsmittels. Aber so nachtheilig hier grobe Empirie ist, eben so schädlich ist es, wenn man auf Hypothesen (d. h. individuelle, daher immer mehr oder weniger einseitige Ansichten) über die vegetative Thätigkeit und die Wirkung dieses oder jenes Körpers auf dieselbe, mögen sie für den denkenden Kopf an sich auch noch so interessant seyn, nicht bloß Vorschläge sondern Regeln für den Ackerbau, einer sich ganz auf rationelle Erfahrung stützenden Kunst, gründet, ohne sich auf genaue, nach möglichst vielen Rücksichten abgeänderte, und im Großen angestellte Versuche zu stützen.

Wenn nun aber auch die Nützlichkeit eines künstlichen Düngmittels ausgemacht, wenn die physischen Verhältnisse erforscht worden, unter welchen diese Nützlichkeit eintreten kann, so vergißt man doch sehr oft, auf die statistischen Verhältnisse Rücksicht zu nehmen, die seine Anwendbarkeit oder Unanwendbarkeit bestimmen, welches weiter auszuführen hier nicht der Ort ist.

Dünger überhaupt ist das Resultat der Verwesung (nicht der Fäulniß) organischer Substanzen. Eine genaue Kenntniß der verschiedenen Arten dieses eigentlich so genannten Düngers besitzen wir noch nicht, denn man hat sich mit ihrer Analyse bisher nicht sehr beschäftigt. So viel ist indessen einzusehen, daß ihre vorwaltenden Mischungstheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Salpeterstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, verschiedene Salze und verschiedene Erden seyen, welche in mannigfaltigen Mengenverhältnissen zu eigenthümlichen Producten gemischt sind, die wieder unter sich eine immerwährende Reaction ausüben, und aus denen endlich die vegetative Thätigkeit auf eine wohl ewig verborgene Art, die Nahrung der Gewächse bildet.

Was sich hieraus mit einiger Sicherheit urtheilen läßt, ist, daß alle diejenigen Substanzen, welche als künstliche Düngungsmittel dienen sollen, im Zustande der Verwesung eine dem natürlichen Dünger analoge Grundmischung besitzen müssen. So viel die Erfahrung zeigt, ist der aus thierischen Substanzen entstandene Dünger vorzüglich wirksam, und es käme daher darauf an, zu erforschen, welche Körper anderer Art, vorausgesetzt, daß sie zu diesem

Behuf überhaupt anwendbar sind, von der Beschaffenheit sind, daß sie durch ihre Verwesung dem thierischen Dünger ähnliche Producte von gleicher Wirkung geben können.

Bekanntlich sind viele Gewächse von der Art, daß sie den thierischen Substanzen in ihrer Mischung sehr ähnlich sind, und nur in den Mengeverhältnissen, aber nicht in der specifischen Natur ihrer Bestandtheile davon abweichen, und eben diese müssen wir zur Ersetzung des natürlichen Düngers geschickt zu machen suchen. Zwar können alle Gewächse eine düngende Kraft zeigen, weil sie dem Boden eine Quantität Kohlenstoff zuführen, welcher der Vegetation förderlich ist; aber nur diejenigen können den natürlichen Dünger ersetzen, welche eine diesem ähnliche Beschaffenheit haben. Es kommt aber dabey auch darauf noch an, daß sie in hinreichender Menge angewandt werden.

Viele haben die Gewohnheit, ihren Acker zur Düngung mit Erbsen, noch häufiger mit Buchweitzen zu besäen, die, wenn sie zu einer gewissen Größe aufgewachsen sind, untergepflügt werden. Gedüngt wird auf diese Weise zwar, aber so unbedeutend, daß es mit der gewöhnlichen Düngungsart gar nicht in Vergleich gesetzt werden kann. Die Masse natürlichen Düngers, die auf einen Quadratfuß Land kommt, beträgt, meinen öftern Erfahrungen nach, im Durchschnitt 24 Loth, die im völlig trocknen Zustande noch 10 Loth wiegen. Um zur Vergleichung das Verhältniß des Buchweitzen-Dungs aufzufinden, besäete ich 100 Quadratfuß eines mäßig guten Bodens recht dick mit Buchweizen, der, wie er Blüthenknospen zu bilden anfing, ausgerupft und getrocknet wurde. Das Kraut mit den Wurzeln betrug jetzt 9 Pfd. 18 Loth; es würden also auf jeden Quadratfuß nur wenig über 3 Loth (die noch dazu nicht im Zustande des Düngers waren) gekommen seyn, also $\frac{7}{8}$ weniger, als vom natürlichen trocknen Dünger. Nimt man hierzu noch, daß dem Buchweizen manche Stoffe fehlen, welche der gewöhnliche Dünger enthält, so folgt daraus, daß jene sehr übliche Düngungsart eben nicht sehr viel zur Erreichung des beabsichteten Zwecks beytragen könne.

Ich habe eine beträchtliche Anzahl von Vegetabilien in Hinsicht ihrer Mischung untersucht, um daraus für

ihre Fähigkeit, als Stellvertreter des natürlichen Düngers dienen zu können, zuverläßige Schlüsse ziehen zu können; aber ich habe außer den meisten so genannten Giftpflanzen, nahmentlich dem Schierling (Conium maculatum) dem schwarzen und weißen Bilsenkraut (Hyosciamus niger et albus), dem gemeinen Stechapfel (Datura Stramonium), dem Kartoffelkraut (Solanum tuberosum) und einigen Rübenarten, besonders der Kohlrübe (Brassica napobrassica), der Wasser- oder Steckrübe (Brassica rapa), der rothen Bete (Beta vulgaris) und der Runkelrübe (Beta cicla) keine gefunden, welche in Hinsicht der Bildung des Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas und in andern Verhältnissen, wenn sie in Verwesung gehen, dem natürlichen Dünger näher gekommen wären, und sie werden also vorzüglich im Stande seyn, bey zweckmäßiger Behandlung Ersatzmittel desselben zu liefern.

Zu Bereitung eines künstlichen Düngers wurden 100 Pfd. zerhackte Runkelrüben mit 25 Pfd. Wasser in ein Faß gethan, und das Gemenge 4 Wochen an einem warmen Ort stehen gelassen, in welchem Zeitraum es in einem halbfaulen Zustand übergegangen und breyartig geworden war. Es wurde jetzt $\frac{1}{2}$ Pfd. Schwefel, der mit 3 Pfd. gebrannten Kalk und der nöthigen Menge Wasser zu einem Brey gekocht war, zugesetzt und das Ganze noch 6 Wochen durch der Verwesung überlassen, worauf es eine grünbraune Farbe und einen stinkenden, dem des mit Schweinemist vermengten Kuhdüngers ähnlichen Geruch angenommen hatte.

Jetzt wurden zwey neben einander gelegene Beete sandiges, bisher ungedüngtes, von aller Fruchtbarkeit entblößtes Land, das eine mit 80 Pfd. Kuhdünger und das andere mit eben soviel künstlichem Dünger gedüngt und beyde mit gleichen Gewichten guten Weizens besät. Das mit künstlichem Dünger befruchtete lieferte $\frac{1}{6}$ weniger Stroh und $\frac{1}{8}$ weniger Körner als das andere.

Schon vor 5 Jahren brachte ich gemeinen Flugsand in Gruben, deren jede 4 Fuß lang, 4 Fuß breit und 3 Fuß tief war, so daß die Sandmasse 48 Kub. Fuß betrug. Der Sand jeder Grube wurde mit Wasser durchnetzt und die erste mit Kohlrüben-, die andere mit Steckrüben-, die

2. Ueber die chemische Classification der Körper im Allgemeinen und die des Baryts, Strontins, Kalks und Talks im Besondern.

Vom Dr. F. Giese in Charkow.

Eine systematische Anordnung der Körper ist, wie überhaupt, so auch in der Chemie, das sicherste Mittel, die Kenntniß derselben leicht zu erlangen. Seit den ältesten Zeiten, wurde diese immer auf eine verschiedene Weise unternommen; selten verfolgte jemand den früher eingeschlagenen Weg eines andern, und es läßt sich daraus schliessen, daß der Standpunkt, von welchem man dabey ausgieng, kein fester und einzig dazu bestimmter seyn könne, sondern, daß jeder willkührlich von demjenigen ausgeht, der ihm seiner individuellen Ansicht nach, der beste zu seyn scheint *).

*) Es kann doch nur ein Standpunkt der richtige seyn. Diesen zu finden, oder was dasselbe ist, Einsicht in die Natur zu erlangen, das sollte der Zweck aller Naturforschung, sollte eines Jeden, der auf dem Altar der Natur opfert, innigstes unablässiges Streben seyn. Aber wie wenige haben eine Ahndung hievon; wie wenige beachten es, wie weit mehrere erheben sich dagegen, wenn ein Denker ihnen einen Weg dazu zeigen will, ihnen vorlegt, was nach langem Suchen er fand, was die Göttin für langen Dienst ihm zum Lohn gab, oder was mit kühnem Geistesschwunge, er für sein ganzes künftiges Forschen, als ordnendes Princip, errungen zu haben hofft. Wie selten sind die, welche in ihren Untersuchungen, ihren Classifikationen von einem solchen durchgreifenden Princip ausgehen; die meisten sammeln nach zum Theil sehr flachen Aehnlichkeiten die Körper in Gruppen, die sie beliebig neben einander stellen. Kommt hiezu noch an irgend einer Stelle ein Abschnitt über die so genannten allgemeiner verbreiteten Stoffe und einige allgemeinere eben so wenig unter sich verbundene Sätze, so ist ein Lehrbuch der Chemie fertig, deren Fluth immer größer wird, die sich aber allergrößten Theils durch weiter nichts unterscheiden, als durch die Art jener Gruppirung. Diese ist nun freylich Niemand vorzuschreiben, und es wäre daher (um einem Jeden hierin volle Freyheit zu lassen und ihn zugleich der Mühe zu überheben, in gewissen Fällen, etwa zum Besten seiner Zuhörer ꝛc. gleich selbst ein Werk drucken lassen zu müssen, was keinen Nutzen aber wohl mancherley Nachtheile hat) ein verdrießliches Unternehmen, wenn Jemand ein Werk drucken

Ich habe nicht zu bemerken, zu welcher Verwirrung und zu welcher Erschwerung des Studiums der Chemie dieses Verfahren Anlaß geben muß, ich will mich bloß bemühen, ein Mittel anzugeben, wodurch dem begegnet werden und meiner Einsicht nach Einheit und Bestimmtheit bey Classificirung der Körper erreicht werden kann. Dies wird sich aus der Festsetzung ergeben, was man in der Chemie als Classificationsgrund anwenden könne. Dieser muß etwas Inneres seyn, was bey jedem der Körper, so lange er noch derselbe ist, absolut unveränderlich ist. Dies kann nur eine Qualität seyn. Alles andere ist zu einem solchen Eintheilungsgrund unzureichend; selbst die Mischung der Körper aus den Grundstoffen, weil unsere Erfahrungen und Begriffe darüber sich verändern können, anderer noch weniger tauglichen Gründe zu geschweigen.

Wenn nun aber auch der eben festgesetzte Classificationsgrund allgemein angewandt wird, so können doch noch Verschiedenheiten in der Klassificirung eintreten, weil öfters ein Körper mit einem andern Qualitäten gemein hat und daher von dem Einen zu diesem, von einem Andern zu jenem Geschlecht gezählt wird. Diesem muß daher Schranken gesetzt werden und es kann durch Festsetzung einer Regel für die Anwendung jenes Eintheilungsgrundes geschehen. Diese Regel wäre folgende: Die verschiedenen Qualitäten bestimmen die Verschiedenheit der Körper, das Geschlecht; die übereinstimmenden Qualitäten verschiedener Körper bestimmen die Arten, und die Vergleichung der Summen der Qualitäten, welche öfters die Arten eines Geschlechts mit denen eines andern gemein haben, entscheidet, zu welchem Geschlecht dieselben zu setzen sind.

Nach diesen Bestimmungen will ich jetzt die Classification, der in der Ueberschrift genannten Substanzen prüfen. Ich kann als bekannt voraussetzen, was in Hinsicht derselben von Trommsdorff, Fourcroy ꝛc. geschehen ist.

---

ließe, welches auf unpaginirten Blättern alle so genannten chemischen Thatsachen und Erfahrungen (neu hinzukommende ließen sich leicht in Supplementen nachliefern) enthielte, die nach Belieben zusammen gelegt und am Rande mit den eigenen Bemerkungen vermehrt werden könnten. G.

deren Bestimmungen Theils angenommen, Theils verworfen wurden. Ehe ich nach der oben gegebenen Regel zur Prüfung derselben übergehe, will ich zuvor untersuchen, ob nicht auch die Talkerde mit eben dem Rechte, wie der Baryt ꝛc. zu den Alkalien gezählt werden könne, was sich aus Vergleichung der den letztern beygelegten Eigenschaften, mit denen der erstern ergeben wird.

1) Die reinen Alkalien lösen sich in Wasser auf und verändern gewisse Pflanzenpigmente auf bestimmte Art. Man findet bey mehreren Schriftstellern Winke, daß die Magnesia gleiche Eigenschaften besitze und ich überzeugte mich durch direkte Versuche davon; denn heißes destillirtes Wasser mit reiner Magnesia geschüttelt, zeigt eine starke alkalische Reagenz, und wenn man diese mit einer Säure abstumpft und die Flüssigkeit abdampft, erhält man einen, wenn gleich nicht sehr beträchtlichen salzigen Rückstand. 2) Die Magnesia neutralisirt eben, so wie die Alkalien vollkommen die Säuren. Diese Neutralisirungsfähigkeit ist vorzüglich ein Grund, die vier in der Aufschrift genannten Substanzen den Alkalien beyzuzählen, weil die übrigen Erden zu denen man sie sonst rechnete, diese Eigenschaft nicht besitzen. Die Magnesia ist auch, wie die übrigen Alkalien fähig, sich mit den Säuren in solchem Verhältniß zu verbinden, daß sie nach eingetretenem Neutralitätspunkt wieder alkalisch reagirt. 3) Sie verbindet sich mit Schwefel, wie Marggraf und Bergmann von der kohlensauren und Schaub von der reinen gezeigt haben; eben so tritt sie nach Berthollet mit dem Schwefelwasserstoff in Verbindung. 4) Sie ist, wie die Alkalien im reinem Zustande krystallisirbar.

Wenn in diesen und andern Eigenschaften noch eine Verschiedenheit zwischen den Alkalien und der Magnesia Statt findet, so ist sie eine bloße graduale, und es läßt sich daraus kein Einwurf hernehmen.

Nachdem ich gezeigt habe, daß die Magnesia mit dem Baryt, Strontion und Kalk gleiche Stelle behaupte, ist nun zu prüfen, ob alle diese mit mehrerem Recht [illegible] Alkalien als zu den Erden gezählt werden. Die [illegible]chung der Summe der Eigenschaften, die sie mit [illegible]

kalien und den Erden gemein haben (welche hier aufzuzählen ich mich überhebe, da man sie leicht aus einem Lehrbuche mitnehmen kann) wird für ihre Versetzung in das erstere Geschlecht entscheiden.

Es wäre noch zu untersuchen, ob diese vier Substanzen vielleicht, wie von einigen geschehen ist, unter dem Nahmen der erdigen Alkalien in ein besonderes Geschlecht zu setzen wären. Es müßten dann die Summen der Eigenschaften, die sie mit den Alkalien und Erden gemein haben, übereinstimmen. Dies ist aber bey weiten nicht der Fall und die Errichtung eines eigenen Geschlechts könnte nur dann noch Statt finden, wenn jene vier Körper Eigenschaften hätten, welche weder die Alkalien noch die Erden besitzen. Wir finden aber keine, als daß sie, in dem gewöhnlichen kohlensauren Zustande mit noch mehr flüssiger Kohlensäure zusammengebracht, leicht auflöslich werden, wogegen die Alkalien schwerer auflöslich werden und die Erden gar nicht auflöslich sind. Dies ist aber doch nicht hinreichend, sie von den Alkalien zu trennen, da diese Eigenschaft keine specifische, sondern nur gradweise verschiedene ist.

---

3. Chemische Untersuchung einer Ibismumie [6]).

Vom Professor Langguth.

Herr Prof. Langguth hatte Gelegenheit, auf einer Auction, eine Ibismumie zu erstehen, und da er daran verschiedenes bemerkte, was von andern Alterthumsforschern übersehen worden, so nahm er daraus Gelegenheit, dieses mit demjenigen, was durch Andere über die bey Ssakharah in Aegypten gefundenen Vögel- und besonders Ibismumien bisher bekannt geworden und in vielen, zum Theil

6) De mumiis avium, in labyrintho apud Sacaram repertis Prolusio indicendis solemnibus, utriusque laureae philosophiae et artis poeticae candidatis d. XVII. Sbr. 1803 conferendae. Auctore C. A. Languthio, phil. et med. Doctore, physices Professore etc. etc. Cum Tab. aen. Vitebergae; literis Charisii.

kostbaren und seltenen, Werken zerstreut ist, vereinigt in der unten bemerkten Schrift bekannt zu machen, aus welcher hier dasjenige ausgehoben werden soll, was ihm die chemische Analyse eines Stücks seiner Mumie darbot.

Die Masse, deren man sich zur Einbalsamirung der Vögel bediente, war, wie ältere Schriftsteller bezeugen und die neuesten Versuche lehrten, nicht sehr von derjenigen verschieden, die man bey menschlichen Körpern gebrauchte; und wenn man ja einen Unterschied gefunden hat, so möchte er bloß daraus he[illegible], daß sie nach Verschiedenheit der Körper [illegible] Wohlhabenheit derer, die sie einbalsamiren li[illegible], n[illegible]r [illegible]r weniger zusammengesetzt und kostbar waren.

Das Stück, was Herr L. von seiner Mumie dem Versuch aussetzte, hatte eine schwärzlichbraune Farbe, war auf dem frischen Bruche uneben und glänzend, schwach zusammenhängend und zerreiblich, weder von besonderm Geruch noch Geschmack und gab ein gelblichbraunes umberfarbenes Pulver. Es erweichte sich und wurde nicht zähe weder zwischen den Fingern gehalten noch der Ofenwärme ausgesetzt.

Durch Reiben mit Natrum wurde Ammonium entwikkelt, welches sich durch den Geruch und die bey Annäherung einer Säure gebildeten Nebel deutlich erkennen ließ. In kalten, so wie in nahe zum Sieden erhitzten Wasser sank das Pulver zu Boden; in kochendem aber kam es auf die Oberfläche und wurde flüssig. Das Wasser wurde dadurch dunkelgelb, gleich altem Wein, gefärbt; es blieb ein gelblicher Rückstand, der ausgesüßt und getrocknet wurde. Die wässrige Flüssigkeit gab durch ihr Verhalten gegen Kali und salpetersaures Silber einen Gehalt von Salmiack zu erkennen.

Weingeist zog eine gelbe Tinktur aus, die durch Wasser getrübt wurde und eine harzige gelbliche Masse absetzte, die gar keinen Geschmack oder doch nur einen kaum wahrzunehmenden bittern hatte.

Der aschgraue pulverige Rückstand der wässrigen spiritusen Extraction betrug kaum den dritten Theil Angewandten; 5 Gran davon in einem eisernen Löffel

brannt ließen unter Verbreitung eines weißen übelriechenden Rauchs zwey Gran Asche, die sich als phosphorsaurer Kalk verhielt.

Ein Stückchen von der Mumie ins Licht gehalten, verbreitete einen nicht unangenehmen, dem Weihrauch sehr ähnlichen Geruch und brach zuletzt in Flamme aus, die jedoch nicht lange dauerte; es schwoll unter Ausdünstung weißer nach Bernstein riechender Dämpfe nach und nach auf und ließ eine sechs Mahl größere Kohle zurück, die bey weiterer Untersuchung die Producte des vorhin gedachten Rückstandes ausgab.

Um die Einwirkung der Hitze auf die Mumie noch näher zu prüfen, wurden 20 Gran davon in einer kleinen mit dem pneumatischen Apparat verbundenen Retorte der trocknen Destillation ausgesetzt. Es giengen einige Cubiczoll, Gas nebst einigen Tropfen wässriger Flüssigkeit und dünnem und dickern Oel über; oben am Halse der Retorte hatten sich einige Gran Salmiack angesetzt. Die in der Retorte zurück gebliebene Kohle wog 7½ Gran.

Das übergegangene Oel hatte ganz den Geruch des Hirschhornöls, die wässrige Flüssigkeit reagirte auf Curcumepapier nicht merklich, sondern schien eher neutralsalzig als alkalisch zu seyn.

Aus den Resultaten der erzählten Versuche geht hinreichend hervor, daß das der Untersuchung unterworfene Stück der Vogelmumie weder aus Asphalt noch einem andern uns bekannten Erdharz (da die Erdharze sowohl im Weingeist als im Wasser gänzlich unauflöslich sind) bestehe, sondern aus irgend einem vegetabilischen Harze, oder vielmehr einem eingedickten gummiharzigen Pflanzensaft, der mit etwas Salmiack versetzt worden, und vielleicht Aloe war. Die gänzliche Verschwindung der Bitterkeit könnte vielleicht von der innigen Mischung mit dem thierischen Körper oder der Länge der Zeit abhängen, so wie bekanntlich auch Salze z. B. Alkalien sie zerstören. Natrum in der heutigen Bedeutung des Worts, oder eine damit bereitete Gummiseife war nicht vorhanden, es hätte sich dann durch den Geschmack ꝛc. oder in dem kohligen Rückstande auffinden

lassen müssen. Aber wohl zeigte sich, wenn ein Stückchen der Mumie dem Weißglühfeuer ausgesetzt wurde, der Geschmack desselben der Schwefelleber ähnlich, und die Ausziehung der zurückgebliebenen Asche mit destillirtem Wasser wurde durch salzsauren Baryt gefällt (welche Erscheinungen sich auch bey Untersuchung eines Stücks einer menschlichen Mumie zeigten), was deutlich zeigt, daß ein schwefelsaures Salz (wahrscheinlich schwefelsaures Natrum) darin vorhanden gewesen sey, welches in Verbindung mit dem Salmiack ohne Zweifel mehr fäulnißwidrige Kraft besitzt als das Natrum. Es ist auch für sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß das sogenannte Natrum, welches aus dem Nilwasser erhalten wurde, diese beyden Salze als Bestandtheil enthalten habe, weil der Nil bey seinen jährlichen sehr weit verbreiteten Ueberschwemmungen auch vulkanische Gegenden bespült zu haben scheint und bekanntlich werden in der Nachbarschaft der Vulkane gemeinhin schwefelsaures Natrum, schwefel- und salzsaures Ammonium angetroffen.

4. Neues Verfahren in der Ungarischlederbereitung und der Weißgerberey *).

Vom Bürger Curaudau.

Gewöhnlich hat Zufall auf das Verfahren, welches man beym Gerben beobachtet, geleitet; nur die Chemie konnte uns lehren, was dabey vorgeht, und ob die Verbindungen, welche durch jenes Verfahren gebildet werden, nicht auf einem einfachern, kürzern und minder kostbaren Wege bewirkt werden können. So viel Dank jene Kunst der Chemie auch bereits schuldig ist, so ist sie doch noch weit von der Vollkommenheit entfernt, die sie erreichen kann, wenn letztere noch häufiger von unterrichteten Personen darauf angewandt werden wird.

Ich

*) Aus einem vom B. Cuvier dem Nationalinstitut darüber im Jahr 9 abgestatteten Bericht in Annales des Arts et manufactures. Par Oreilly. Germ. XI. Nro. 37. Tome 13. P. 102 — 109.

brannt ließen unter Verbreitung eines weißen übelriechenden Rauchs zwey Gran Asche, die sich als phosphorsaurer Kalk verhielt.

Ein Stückchen von der Mumie ins Licht gehalten, verbreitete einen nicht unangenehmen, dem Weihrauch sehr ähnlichen Geruch und brach zuletzt in Flamme aus, die jedoch nicht lange dauerte; es schwoll unter Ausdünstung weißer nach Bernstein riechender Dämpfe nach und nach auf und ließ eine sechs Mahl größere Kohle zurück, die bey weiterer Untersuchung die Producte des vorhin gedachten Rückstandes ausgab.

Um die Einwirkung der Hitze auf die Mumie noch näher zu prüfen, wurden 20 Gran davon in einer kleinen mit dem pneumatischen Apparat verbundenen Retorte der trocknen Destillation ausgesetzt. Es giengen einige Cubiczoll, Gas nebst einigen Tropfen wässriger Flüssigkeit und dünnem und dickern Oel über; oben am Halse der Retorte hatten sich einige Gran Salmiack angesetzt. Die in der Retorte zurück gebliebene Kohle wog $7\frac{1}{2}$ Gran.

Das übergegangene Oel hatte ganz den Geruch des Hirschhornöls, die wässrige Flüssigkeit reagirte auf Curcumepapier nicht merklich, sondern schien eher neutralsalzig als alkalisch zu seyn.

Aus den Resultaten der erzählten Versuche geht hinreichend hervor, daß das der Untersuchung unterworfene Stück der Vogelmumie weder aus Asphalt noch einem andern uns bekannten Erdharz (da die Erdharze sowohl im Weingeist als im Wasser gänzlich unauflöslich sind) bestehe, sondern aus irgend einem vegetabilischen Harze, oder vielmehr einem eingedickten gummiharzigen Pflanzensaft, der mit etwas Salmick versetzt worden, und vielleicht Aloe war. Die gänzliche Verschwindung der Bitterkeit könnte vielleicht von der innigen Mischung mit dem thierischen Körper oder der Länge der Zeit abhängen, so wie bekanntlich auch Salze z. B. Alkalien sie zerstören. Natrum in der heutigen Bedeutung des Worts, oder eine damit bereitete Gummiseife war nicht vorhanden, es hätte sich dann durch den Geschmack ꝛc. oder in dem kohligen Rückstande auffinden

das Bad mehrere Mahl gebraucht werden könnte, wenn man es nur durch Zusatz von neuem Kochsalz und Schwefelsäure wieder auf den bestimmten Grad der Stärke bringt.

Der B. Curaudau versichert, daß dieses Bad so gute Dienste leiste, daß er kein anderes anzuwenden weiter nöthig habe, und daß die dadurch bereiteten Häute alle erforderlichen Eigenschaften besitzen. Der Vortheil, den er dadurch erreicht zu haben glaubt, betrifft vorzüglich die Kostenersparniß; denn Statt 10 Pfd. Alaun bedarf man nach ihm nur 2 Pfd. Schwefelsäure, die weit wohlfeiler ist und hat nicht nöthig das Bad, wie sonst, zu erhitzen, noch weniger zu jenen langwierigen Manipulationen seine Zuflucht zu nehmen, deren man sich in manchen Fabriken bedient, um die Verbindung der salzigen Substanzen mit der Haut zu begünstigen.

Die Proben, welche der B. Curaudau den Berichterstattern vorlegte, fanden diese eben so gut, wie die mit Alaun bereiteten, so daß sie sich dadurch überzeugten, daß man zu dem Bade für die Weißgerbung der Häute ohne den mindesten Nachtheil die Schwefelsäure anstatt des Alauns anwenden könne.

In der Uebersicht womit C. seine Abhandlung schließt sucht er den Vorgang beym Weißgerben zu erklären: es soll nach ihm, es möge nun Alaun oder Schwefelsäure angewandt werden, immer eine Zersetzung des Kochsalzes und Bildung von schwefelsaurem Natrum erfolgen. Die freygewordene Salzsäure fixire sich dann zugleich mit dem entstandenen schwefelsauren Natrum in dem Gewebe der Haut, und vorzüglich das letztere, welches, wenn es efflorescirt, weiß wird, bewirke die Weiße der in dem einen oder andern Bade gegerbten Häute, und diesem gemäß glaubt C., daß diejenigen, welche annehmen, daß diese Wirkung von der Verbindung der Thonerde mit der Haut herrühre, irren.

Es möchten sich hiergegen folgende Einwendungen machen lassen: 1) daß es zweifelhaft ist, daß der Alaun bloß durch seine überflüssige Säure das Kochsalz so leicht, wie C. es zu glauben scheint, zersetzen und es in schwefelsaures

Natrum umändern könne, da, außerdem daß diese Säure nicht sehr beträchtlich ist, sie auch durch die große Verdünnung mit Wasser noch sehr geschwächt ist; 2) daß es mehr als wahrscheinlich ist, daß die Weiße der auf eine oder andere Art gegerbten Häute nicht von dem schwefelsauren Natrum herrühre, weil, wenn man auch annimt, daß sie es zurück behalten, doch sie nie so viel davon in sich haben, um die erwähnte Wirkung davon ableiten zu können. Wie dem aber auch sey, die Erklärung ändert nichts an dem erhaltenen Resultat und dieses bietet einige Vortheile vor dem bisherigen Verfahren dar [9]).

5. Ueber die Verwandlung des Eisens in Stahl ohne Berührung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz [10]).

Mushet in England glaubte vor einiger Zeit bemerkt zu haben, daß das Eisen, wenn es in verschlossenen Tiegeln einer starken Hitze ausgesetzt würde, sich in Stahl verwan-

9) Wer es weiß, wie gerne sich Thonerde mit organischen Substanzen verbindet, der wird schwerlich, abgesehen von den schon durch Cuvier angeführten Gründen, der Meynung Curaudau's über die Wirkungsart des Alauns, und der sonderbaren Annahme über die Entstehung der Weiße der Häute beypflichten. Seine eigene spätere Beobachtung über die Nützlichkeit eines, wenn gleich verminderten Zusatzes von Alaun widerspricht dem, so wie es auch eine Analyse der Asche mit und ohne Alaun gegerbter Häute gewiß thun würde. Man kann demnach seine Angabe wohl nicht als eine Verbesserung der alten Methode ansehen, die von andern Gesichtspunkten ausgehen, und sich besonders auf die Verhältnisse des Alaunes und Kochsalzes gegen einander, so wie auf die Kenntniß des Gehalts des daraus bereiteten Bades nach der Einwirkung auf die Häute ꝛc. gründen müßte. Sie ist daher nur als ein neues Verfahren anzusehen, welches seiner Anwendbarkeit und Wirkungsart nach geprüft werden muß, und dessen Vortheilhaftigkeit auch großen Theils nur lokal seyn möchte, da der Alaun in manchen Ländern weit wohlfeiler ist, als in Frankreich. Zu C's. Annahme über die Wirkungsart seines Verfahrens paßt auch nicht das quantitative Verhältniß zwischen der Schwefelsäure und dem Kochsalz. G.

10) Annales des Arts et manufactures. Par R. O'Reilly. Paris. XI. Nro. 39. T. XIII. P. 125 — 129.

über das Septon ꝛc.) einen Theil der septischen Säure und anderer schädlichen Ausdünstungen absorbiren würden.

Der Bürger Guyton macht einige Bemerkungen [*]) über diesen Vorschlag, die Seife durch Soda zu ersetzen, in Hinsicht auf den Raum, den die Verproviantirung damit auf dem Schiffe erfordern würde, in Hinsicht auf die Bequemlichkeit im Gebrauch und auf Wohlfeilheit, auf welches alles Mitchill keine Rücksicht genommen zu haben scheint. Die Soda, selbst wenn man die an Natrum reichhaltigste, die im Handel vorkommt, nähme, würde aber weit mehr Platz wegnehmen als die erforderliche Seife. Man würde auch nicht gewinnen, wenn man deshalb das aus der Soda gezogene kohlensaure Natrum nähme, weil dieses auf Fett und Schmutz nur schwache Wirkung zeigt, und die reinigende und bleichende Kraft der Soda, wie Kirwan gezeigt hat, nur von dem im kaustischen Zustande in der Soda befindlichen Natrum herrührt. Bequem würde die Anwendung der Soda, besonders in der von Mitchill, der das Wasser nicht einmal abzuklären verlangt, angegebenen Art seyn, aber die Soda in ihrer gewöhnlichen Beschaffenheit muß das Wasser selbst schmutzig machen, und befände sie sich wieder in einem reinen Zustande, so möchte der eben bemerkte Fall eintreten. Was die größere Wohlfeilheit betrift, so müßte eine Quantität Soda, die mit einer andern von Seife gleiche Wirkung hervorbrächte, einen geringern Preis haben; das ist aber gewiß nicht der Fall. Alles, worauf es hier ankommt, ist demnach nur die Ersparung des süßen Wassers und zu diesem Ende dürfte vortheilhafter die Anwendung des kohlensauren Natrum oder Kali bis dahin eingeschränkt werden, daß bloß die erdigen Salze des Seewassers zersetzt würden, worauf man das Wasser abklären und wie gewöhnlich damit waschen könnte. Hierzu würde nur sehr wenig nöthig seyn, denn 10 Liter Wasser des Oceans enthalten den Analysen zu Folge nur 20 Decagrammen erdige Salze, welche nach den Tabellen der Mischungsverhältnisse der Salze nur 5 Decagrammen reines kohlensaures Natrum (de pure soude) zur vollständigen Niederschlagung erfordern würden.

[*]) Annales de Chimie N. 241. Vendem. XII. T. 48. P. 108—112.

7. Chromgehalt verschiedener Fossilien.

Rose's vor längerer Zeit gemachte Entdeckung, daß der sächsische Serpentin Chrom enthalte [14]), brachten mich bey der Wahrnehmung, daß sehr viele Fossilien der Talk-Ordnung eine mehr oder weniger dunkle, mehr oder weniger glänzende grüne Farbe, welche das Chrom auf einer gewissen Stufe der Oxydation und in Auflösung mit Säuren zeigt, besitzen, auf den Gedanken: ob der Chromgehalt in diesen Fossilien nicht durchgreifend seyn und in einer gewissen Beziehung stehen möchte. Ich hielt es für werth, dies zu untersuchen, wenn auch diese Beziehung selbst dadurch noch nicht gleich aufgefunden würde. Eine Bemerkung Marggraf's, die ich in seiner Untersuchung verschiedener Fossilien der Talkordnung fand, bestärkte mich in meiner Muthmaßung. Er fand nähmlich [15]), daß die Ausziehung des Nephrits und des blättrigen Talks mit Schwefelsäure schön grün aussahen, obgleich er durch hineingelegtes Eisen kein Kupfer darin finden konnte. Ich bediente mich zur Auffindung des Chromgehalts nach Verschiedenheit der von mir darauf geprüften Fossilien zweyer Methoden: diejenigen, auf welche Schwefelsäure hinlänglich einwirkt, destillirte ich feingepulvert mit derselben (ich gebrauchte bald Nordhäuser, bald aus Schwefel bereitete) bis zur Trockne, laugte den Rückstand aus, dampfte die Lauge bis zur Trockne ab, glühte das trockne Salz stark, um die metallischen Salze zu zersetzen, laugte den geglühten Rückstand aus und übergab das gut ausgesüßte braune Metalloxyd mit zwey Theilen salpetersaurem Kali (welches ich durch salpetersaures Silber von aller Salz- und Schwefelsäure befreyt und wieder krystallisirt hatte) gemengt, wiederum dem Feuer, da ich denn eine braune oft ins Grüne fallende, zusammengebackene Masse erhielt, die, in Wasser aufgeweicht, wenn sie Chrom enthielt, diesem nach der verschiedenen Menge eine mehr oder weniger reiche grasgrüne ins Gelbe sich neigende und in einiger Zeit ganz gelb werdende Farbe ertheilte, ausser welcher ich mich, nachdem ich die Flüssigkeit mit reiner

14) Scherers Journal der Chemie Bd. 4. S. 308.

15) S. seine Chymische Schriften. Th. 2. S. 14 und 17.

Salpetersäure gesättigt und etwa darin aufgelöste Erde herausgeschlagen hatte, auch noch durch die bekannten Niederschläge der Silber-, kaltbereiteten Quecksilber- und Bleyauflösung in Salpetersäure von der Gegenwart des Chrons überzeugte. Diejenigen Fossilien hingegen, auf welche die Schwefelsäure keine Wirkung äußerte, mengte ich, nachdem sie äußerst fein gerieben waren, mit zwey Theilen reinem Salpeter oder auch mit einem Theil Salpeter und einem Theil reinem kohlensauren Kali und setzte das Gemenge in einer steinzeugenen Kruke der bis zum Weißglühen gehenden Hitze aus. Der R[illegible] Wasser aufgeweicht gab bey Anwesenheit des C[illegible]e Erscheinungen, wie eben bemerkt worden und d[illegible]keit wurde auf dieselbe Art behandelt und geprüft.

So fand ich Chrom in folgenden Fossilien: in dem grünlichen blättrigen Talk, worin Vauquelin[36]) es übersehen hat und in dem fetten Nephrit (den Geburtsort beyder kann ich nicht angeben, da ich zu dieser Untersuchung vor einigen Jahren die in Apotheken unter dem Nahmen des venedischen Talks und des Nierensteins officinellen Steinarten anwandte) durch Schwefelsäure; in der dunkel blgrünen, weißgefleckten Walkerde von Roßwein, sowohl durch Behandlung mit Schwefelsäure als mit Salpeter; in dem krystallisirten (in stark geschobenen vierseitigen, an den scharfen Seitenkanten abgestumpften Säulen) gemeinen Strahlstein, oder vielmehr einem Mittel zwischen diesem und dem glasigen Strahlstein, aus dem Zillerthale im Salzburgischen; in dem grünlichweißen dichten gemeinem Talk von eben daher, in welchem die Krystallen des Strahlsteins eingewachsen sind; in dem lauchgrünen gemeinen Asbest von etwas unvollkommen und grobfasrigem Bruche aus Zöblitz. Mehrere zu untersuchen habe ich bis jetzt nicht Gelegenheit gehabt, es wäre zu wünschen, daß Andere den angetretenen Weg verfolgen möchten.

Herr Assessor Rose, dem ich meine Erfahrungen mittheilte, machte dabey die Bemerkung, daß man einigen Erscheinungen nach, welche Klaproth in seiner Analyse des

36) Man sehe oben S. 591. u. f.

böhmischen Granats angeführt hätte, auch in diesem Chrom vermuthen müßte. Beym Nachlesen derselben fand ich die Anzeige [17]), daß die von der Behandlung des Fossils mit kaustischem Kali erhaltene Lauge, nachdem sie mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne abgedunstet und dadurch die Kieselerde ausgeschieden worden, immer gelbgefärbt erschien und ein citrongelbes Salz gab, wiewohl durch kein Mittel etwas daraus zu scheiden gewesen wäre. Diese Erscheinung schien wohl in der That von nichts anderm, als von chromsauren Kali abzuleiten zu seyn. Wir behandelten daher, um dies auszumitteln, eine Unze böhmischen Granat, der im Feuersteinmörser zu unfühlbarem Pulver gerieben worden, mit doppelt so viel reinem Salpeter auf die oben angegebene Weise. Das Gemenge war an den Seiten der Kruke zusammen gebacken, von schwärzlich grüner Farbe, in der Mitte war es noch als ein grünes Pulver. Es wurde alles zerrieben und in 8 Unzen warmes Wasser geschüttet, welches davon sogleich eine dunkel violette Farbe annahm. Das Ganze wurde schnell auf ein Filtrum gebracht, von welchem die Flüssigkeit violett ablief. Gleich darauf gieng die violette Farbe für einen Augenblick in die grüne über, die Flüssigkeit trübte sich, es fielen braune Flocken zu Boden und die Lauge war jetzt nach dem Filtriren sehr schön und reich zitrongelb. Nach Sättigung mit reiner Salpetersäure ꝛc. gab sie alle Proben eines chromsauren Salzes. Der vorhin aus der violetten Flüssigkeit erhaltene braune Niederschlag wurde nach dem Aussüßen mit Salzsäure übergossen, worin er sich unter Entwicklung von oxygenirter Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe auflöste, die unter Entbindung von noch mehrerer Säure gelb wurde. Es war diesem nach Manganesoxyd mit Eisenoxyd. Eben so wurde eine Unze desselben höchst fein zerriebenen Granats mit doppelt so viel concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser destillirt, die übergegangene Flüssigkeit zurückgegeben und wieder bis zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgeweicht, auf ein Filtrum gebracht und das erdige Pulver ausgesüßt. Die abgelaufene Flüssigkeit war, obgleich sie über 16 Unzen betrug, dunkel smaragdgrün, und es ließ sich daraus durch das weitere Verfahren

17) Beyträge zur Kenntniß der Mineralkörper. Bd. II. S. 12.

Chromsäure darstellen. Der Reichhaltigkeit der Farbe, sowohl der alkalischen als der sauren Ausziehung nach, muß in dem böhmischen Granat eine weit beträchtlichere Menge Chrom seyn als in dem Serpentinstein, den man öfters zur Darstellung desselben gebraucht hat. Man könnte sich daher der kleinen Granaten, die häufig zu mehreren Pfunden in Apotheken vorhanden sind, dazu bedienen, so lange man keine andere reichhaltige Quelle kennt, als das theure und seltene natürliche chromsaure Bley und Eisen. Um aus dem erhaltenen chromsauren Alkali ohne Schwierigkeit und viele Umstände das Chromoxyd auszuscheiden, darf man die Auflösung desselben, nachdem alle erdige Theile ausgeschieden sind, nur mit Salzsäure versetzen, erhitzen und noch etwas Alkohol zu thun, da denn die citronfarbe Farbe in die bläulich grüne umgeändert wird, worauf das Chrom durch ein kohlensaures Alkali als grünlich blaues Oxyd niedergeschlagen werden kann.

Bekanntlich hat Vauquelin [28]) auch in einem andern Talkerde haltenden Edelstein, dem Spinell, Chrom gefunden. Wahrscheinlich wird es auch in den übrigen von Hauy unter dem Rubin begriffenen Edelsteinen seyn. Gewiß wird man, wie dafür ebenfalls einige Anzeigen in Klaproth's Analysen sprechen, es im Chrysolit (Werner) und Olivin finden.

Ich wurde durch die Bemerkung über den böhmischen Granat veranlaßt, auch den braunen, zum Theil ins schwärzlichgrüne übergehenden, derben und krystallisirten gemeinen Granat vom Krebsberge bey Ehrenfriedersdorf, und den grünen, derben gemeinen Granat vom Teufelsstein bey Schwarzenberg auf Chrom zu prüfen, welches bey jenem auf die zweyte, oben angegebene Art und bey diesem auf die erste mit Nordhäuser Schwefelsäure geschah. Aber beyde gaben mir kein Chrom, sondern bloß Manganesoxyd. Das mit Salpeter geglühte Steinpulver war mit hellgrüner Farbe zusammengebacken; Wasser erhielt davon eine schöne dunkelgrüne Farbe, die aber rein smaragdgrün war und sich nicht in die gelbe neigte, noch weniger ganz gelb wurde, sondern nur an Intensität immer mehr abnahm und in die Wärme gestellt zuletzt sich

28) Scherers Journal der Chemie Bd. 2. S. 27. u. f.

ganz entfärbte, wobey ein brauner Satz ausgeschieden wurde, der sich wie Manganesoxyd verhielt. Das mit Salpeter geschmolzene Oxyd der sauren Ausziehung des grünen gem. Granats, stellte eine halb geflossene dunkel schwarzgrüne Masse dar, welche zerrieben, in Wasser geschüttet und auf ein Filtrum gebracht, eine klare violette Flüssigkeit gab, die nach einiger Zeit smaragdgrün wurde und weiterhin sich wie die vorige betrug. — Auch in einem schwarzgrünen derben Strahlstein aus Sibirien fand ich wider Erwartung kein Chrom sondern nur Manganes. Ich überlasse andern die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes und die Anwendung die sich von diesen Erfahrungen wird machen lassen.

G.

8. Vermischte geologisch-mineralogische und chemische Notizen. Von von Humboldt.

Aus einem Briefe des Herrn von Humboldt und des Bürger Bompland an das Nationalinstitut aus Mexico vom 2. Messidor XI. [19]).

Von Quito und Guayaquil haben wir an Sie eine Kiste mit Mineralien abgesandt, die sehr interessant für geologische Untersuchungen sind; sie enthält Porphyrmassen und vulkanische Producte des Cotopaxi, des Antisana, des Pichincha und besonders des Chimborazo, auf welchem es uns glückte, unsere Instrumente bis zu der ausserordentlichen Höhe von 5849 Meter oder 5015 Toisen (nach der Trembleyschen Formel) zu tragen, wo das Quecksilber auf 13 Zoll 11½ Linie bey einer Temperatur von -1°,3 Reaum. unter 0 fiel. Diese Sendung ist, wie wir erfahren haben, über Cap-Horn glücklich zu Cadix angelangt und wir zweifeln nicht, daß Herr Prof. Hergen sie weiter an Sie befördert haben wird.

Unter den an letztern adressirten Gebirgsarten der Cordillere der Anden befinden sich sehr merkwürdige Obsidiane

19) Annales du muséum national. T. 3. P. 396 — 404.

der Vulkane von Quito, besonders von Quinche; schwarze, grüne, gelbe, weiße und rothe mit unbestimmten Fossilien gemengt. Um die Geschichte dieser für die Geologie so interessanten Gebirgsarten zu vervollständigen, übersenden wir Ihnen dies Mahl eine Sammlung von Obsidianen des Königreichs Neuspanien. Die große Leichtigkeit, mit welcher einige Varietäten, die schwarze und grüne, sich im Feuer in eine weiße schwammige, bisweilen fasrige Masse, die 7 — 8 Mahl an Volum zunimmt, verwandeln und der große Widerstand, womit andere, besonders die rothen und braunen ihren ersten Zustand behaupten, deuten auf Verschiedenheit in der Mischung hin, welche die chemische Analyse leicht aufdecken wird. Während daß der weißglühende Obsidian sich aufblähet, entweicht ein Gas, welches gesammelt zu werden verdient, indem man den Versuch in einer eisernen Retorte anstellte.

In keinem Theil der Erde ist der Porphyr häufiger, bildet ungeheurere Massen als unter den Wendekreisen. Da wir gewohnt waren, Theils mit dem Barometer, Theils durch geometrische Operationen in den verschiedenen Climaten die Höhe, bis zu welcher sich die verschiedenen Gebirgsarten erheben, so wie die Dicke ihrer Schichten zu messen, so fanden wir, daß z. B. die Phorphyrschichten in den Gegenden von Riobamba und Tunguragua 4,040 Meter oder beynahe 2080 Toisen dick sind. Man reiset in der Cordillere der Anden ganze Monathe, ohne Schiefer, Glimmerschiefer, oder Gnies zu sehen, und besonders ohne die mindeste Spur von Granit anzutreffen, der in Europa und in allen temperirten Zonen die höchsten Theile der Erdkugel einnimmt. In Peru, besonders in der Nachbarschaft der Vulkane, kommt der Granit nur in den niedrigsten Regionen, in tiefen Thälern zu Tage. Von 2880 Meter an bis zu 6000 über der Fläche des Südmeers, ist der Granit überall mit Porphyren, Mandelsteinen, Basalten und andern Gebirgsarten von der Trappformation bedeckt. Der Porphyr ist daselbst überall der Sitz des vulkanischen Feuers; in diesen Porphyren, welche glasigen Feldspath, Hornblende (cornéenne) und selbst Olivin einschließen, ist das Lager der Obsidiane, welche Theils Schichten, Theils seltsam gestaltete und durch die Revolutionen, welche diesen Theil der Erde zerrissen haben, halb

zerstörte Felsen bilden. Die Vereinigung der angezeigten Umstände verursacht, daß in den Vulkanen in Popayan, Pasto, Quito und in andern Theilen der Anden das vulkanische Feuer seine Wirkung auf die Obsidiane ausgeübt hat; große Massen dieses Fossils sind aus den Kratern herausgeworfen, und die Wände dieser Schlünde, die wir in der Nähe untersucht haben, bestehen aus Porphyren, deren Grundlage das Mittel zwischen Obsidian und Pechstein hält. Dieselben Erscheinungen überraschten uns auf der Spitze des Pics Teyde, wo man deutlich die durch das Feuer veränderten Felsmassen von den Porphyrmassen, die ihren ursprünglichen Zustand behalten und vor jeder vulkanischen Eruption existirt haben, unterscheidet. Indem wir die Geschichte unsers Planeten in den alten Dänkmählern, welche er uns zeigt, studiren und chemische Thatsachen auf die Geologie anwenden, können wir die Erscheinungen nicht anders angeben als so, wie sie sich unsern Augen darbieten. Wir wissen wohl, daß angesehene Mineralogen fortfahren werden, den Basalt, den Basaltporphyr, und besonders den Obsidian zu den vulkanischen Producten zu zählen; aber es scheint uns, daß ein Fossil, welches, wie die Obsidiane aus den Anden und Mexico, im schwächsten Ofenfeuer sich entfärbt, sich aufbläht, schwammig und fasrig wird, nicht ein Product des Feuers der Vulkane seyn kann. Muß man nicht vielmehr die ausserordentliche Vergrößerung des Volums der zum Weißglühen gebrachten Obsidiane, und die Menge Gas, welche sie entwickeln, als eine der Ursachen der vulkanischen Erschütterungen in den Anden betrachten?

Die Höhe, in welcher die Porphyre in der neuen Welt sich in der größten Menge befinden, beträgt 1800 bis 1900 Meter über der Meeresfläche. Ueber dieser Grenze haben wir die meisten Obsidiane bemerkt. Bey Popayan auf den Vulkanen von Purace und Sotara fangen sie in einer Höhe von 4360 Meter an; in der Provinz Quito sind sie reichlich schon bey 2700 Meter Höhe vorhanden. Im Königreich Neuspanien finden sich die Obsidiane von Oyamel und von Cerro de las Navajas von 2292 Meter bis zu 2948 gegen Nordost, der Hauptstadt Mexico, deren Marktplatz nach Trembley's Formel 2256 Meter oder 1163 Toisen, und nach Deluc's Formel 2198 Meter

Nro. 13. Hyalith von Zimapan, dem Müllerschen oder Frankfurter Glase ähnlich; er kommt auf Opalgängen im Porphyr vor. Nro. 12. Fasriges Zinnerz von Goanaxoato, dem Holzzinn von Cornwallis vollkommen ähnlich.

Nro. 16. Eine neue Krystallisation von Quarz, Rhomboidalquarz, oder vielmehr vierseitig prismatischer Quarz von Goanaxoata. Er verdient vom Bürger Hauy untersucht zu werden. Nro. 7. Obsidian, dessen Oberfläche Silberglanz hat, daher er vom Volk plata encantada (bezaubertes Silber) genannt wird, von Zinapara. Nro. 18. Polarisirenden Porphyr aus der Provinz Pasto; wir entdeckten ihn in dem indischen Dorfe Voisaca (im Frimaire XI.), in einer Höhe von 1940 Meter. Die kleinsten Fragmente dieses Porphyrs haben magnetische Pole. Wir haben größere Exemplare davon in der durch Herrn Hergen in Madrit, an das Institut addressirten Kiste gesandt. Dies ist eine ähnliche Erscheinung, wie der polarisirende Serpentin darbietet, den der eine von uns in Deutschland entdeckte. Nro. 19. Rothes Kupferglaserz mit gediegenem Kupfer, aus den Bergwerken von Chiguagua im Königreich Neu-Biscaya.

---

9. Preisfrage der zweyten Klasse der Teyler'schen Stiftung zu Harlem, vom Jahr 1804.

Was läßt sich gegenwärtig über das Identische der Licht und Wärmematerie (Calorique) aus den darüber angestellten Versuchen, und den bekannten Erfahrungen mit einiger Zuverläßigkeit folgern?

Die Klasse verspricht demjenigen Verfasser, dessen Antwort sowohl durch Deutlichkeit und Gründlichkeit des Vortrages, als durch eigene Versuche, oder durch genaue Wiederholung der von Herschel und Andern angestellten Versuche, sich am meisten auszeichnen wird, die gewöhnliche Ehrenmünze, 400 holländische Gulden an Werth.

Die

Die Beantwortung der Frage muß in holländischer, lateinischer, französischer, englischer oder deutscher Sprache (in letzterer jedoch mit lateinischen Buchstaben geschrieben) abgefaßt, und der Gewohnheit nach, mit einem versiegelten, des Verfassers Nahmen enthaltenden Billet, an das Haus der Teyler'schen Fundation (Teyler's Fundatiehuis) zu Haarlem vor dem 1. April 1805 eingesendet werden, um vor dem 1. November desselben Jahres das Urtheil darüber fällen zu können.

10. Künstliche Mineralwässer [22]).

Denjenigen, welche sich für das Fortschreiten vaterländischen Kunstfleisses interessiren, wird es angenehm seyn, zu erfahren, daß jetzt auch in Deutschland eine pneumatische Anstalt zur Bereitung künstlicher Mineralwässer errichtet worden [23]). Herr Fries nähmlich, der durch seine Verbindung mit Herrn Ziegler in Winterthur mit dem, was dieser darin geleistet hat, bekannt wurde, und durch mehrjährigen Aufenthalt in England sein Talent zu Verfertigung mechanischer Apparate ausbildete, hat in Prüfening bey Regensburg eine solche Anstalt angelegt, wo er sich durch neu ausgedachte und sowohl in technischer als physisch-chemischer Hinsicht eben so zweckmäßig eingerichtete, als fleißig ausgeführte Geräthschaften, wie er sagt, in Stand gesetzt hat, jede Gasart mit tropfbaren Flüssigkeiten in einem bisher selbst von erfahrnen Chemikern für unmöglich gehaltenen Grade anzuschwängern. Er hat die nicht gemeine Idee, in der Folge, wenn seine Bemühungen unterstützt würden, die Einrichtung zu treffen, daß Kurgäste die künstlichen Wässer unmittelbar nach der Bereitung, gerade von der künstlichen

22) Man gehe hier zurück auf Bd. 1. S. 225. dieses Journals.

23) Anzeige der in den Kurpf...yerischen Staaten mit allerhöchster gnädigster Bewilligung ein...ten künstlichen Gesundbrunnen. Von Friedrich Wilhelm Fries, Ehrenmitglied der physikalischen Gesellschaft in Zürich. Prodesse et delectare. kl. 8. 22 S. Regensburg bey Montag und Weiß.

Quelle fließend, trinken könnten; eine Idee, die, in einem angemessenen Locale ausgeführt, sehr freundliche Aussichten gewährt, und gewiß Aufmunterung und kräftige Unterstützung, so wie vielfachere Anwendung verdient.

In den bisherigen Fabriken von Mineralwässern richtete man sich in Hinsicht auf die Zumischung der salzigen ꝛc. Ingredienzien nach den Resultaten der Analysen Bergmanns und anderer geschickten Chemiker, wobey man die (vermeyntlich) unnützen oder gar schädlichen erdigen ꝛc. Bestandtheile wegließ, und einen so großen Gehalt an Gas beymischte, als die Einrichtung der Geräthschaften verstattete; worauf man denn diese Fabrikate mit den verschiedenen Nahmen stempelte. Das kurfürstliche Medicinalkollegium in München aber erkannte: daß alle unter bestimmten Nahmen verfertigte Wässer, qualitative und quantative die nähmlichen Bestandtheile wie die natürlichen, folglich auch die gröbern Erdtheile, und nur den in den natürlichen gewöhnlich vorhandenen Gasgehalt enthalten sollten. Eine Forderung die bereits Hahnemann in seinem Apothekerlexicon für die künstliche Bereitung der Mineralwässer aufstellte, und die gewiß sehr motivirt ist. Denn da wir von der speciellen Wirkungsart arzneylicher Substanzen auf den menschlichen Körper platterdings nichts wissen, die Indication dieses oder jenes Mineralwassers aber durch die Wirkungen bestimmt wird, welche empirische Beobachtung daran hat wahrnehmen lassen, diese Wirkungen aber nur von dem Wasser, wie es ist, abgeleitet werden dürfen: so folgt daraus, daß man bey Verfertigung eines Ersatzmittels, welches dieselben Wirkungen hervorbringen soll, weder etwas zusetzen, noch abnehmen dürfe. Ueberdies beruhen die Befürchtungen über die Schädlichkeit der erdigen Theile der Mineralwässer großen Theils auf frühern weniger geläuterten Begriffen in der Medicin, und sind wohl gar an sehr crasse Vorstellungen geknüpft, z. B. auf die gegründete Incrustationen der Theekessel, und andere ähnliche Incrustationen. Freylich wenn dies Beyspiel passend wäre, dann hätte man Grund, sich für jenen erdigen Theilen zu hüten, denn kein Schmid in der Welt kann den incrustirten Menschen, wie der Kupferschmidt den incrustirten Theekessel aushämmern, und die Löcher, die er dabey bekäme, zuflicken.

Herr Fries ist einen andern und consequentern Weg gegangen. Statt unvollständige Nachahmungen dieses oder jenes natürlichen Wassers zu liefern, verfertigt er drey Arten Mineralwässer von bestimmter und immer gleicher Beschaffenheit, deren Anwendbarkeit und Nützlichkeit in diesen oder jenen Krankheitszufällen entweder schon ausgemittelt ist, oder doch, eben wie es bey den natürlichen Brunnen geschehen ist, durch empirische ärztliche Beobachtungen erforscht werden kann; und außerdem ist er bereit, alle Arten von Wasser, in einem Mischungszustande, wie man sie verlangen wird, auf Bestellung anzufertigen. Die von ihm vorräthig gehaltenen drey Arten sind: Luftsaures Bitterwasser, welches in 12 Unzen mit Kohlensäure überschwängertem Wasser 210 Gran Bittersalz enthält; Reines luftsaures Wasser, d. i. reines Quellwasser, welches mit in medicinischer Hinsicht eigen bereiteter Kohlensäure so stark überschwängert ist, als Hr. Fries es für die meisten Constitutionen zuträglich gefunden hat; Reines Stahlwasser. Diese drey Arten, die Grundlagen aller (mit Ausnahme der Schwefelwässer) bis jetzt bekannten Gesundbrunnen können nun nach Gutbefinden des Arztes, entweder an sich getrunken, oder noch mit andern, den besondern Zuständen eines jeden Kranken angemessenen, arzneylichen Substanzen versetzt werden.

Herr Fries bemerkt in seiner Anzeige nichts weder über den wirklichen Gehalt der von ihm bereiteten Wässer an Kohlensäure, noch über die Bereitungsart dieser letztern; er bedient sich darüber bloß der oben vorgekommenen allgemeinen Ausdrücke. „Als eine kleine Probe, sagt er ferner, was Kunst in Ansehung der Verbindung der Gasarten mit tropfbaren Flüssigkeiten zu vollbringen vermag, habe er der zur Prüfung seiner Wässer niedergesetzten Commission ein Gemisch von Wasser und Kohlensäure vorgesetzt, welches letztere noch in weit größerer Menge, als die obengenannten drey Mineralwässer enthielt. Es habe mehrere Stunden im offenen Trinkglase gestanden, ohne daß sich Luftperlen zeigten, so daß die unglaubliche Menge Luft ganz in tropfbare Flüssigkeit übergegangen zu seyn schien und nur durch den Geschmack sich zeigte oder dann in Luftblasen sich entband, wenn das Wasser entweder bewegt, oder einer höhern Temperatur, oder einem geringern

Druck ausgesetzt wurde". Dieses Verhalten ist offenbar von dem, welches man bisher an solchen Flüssigkeiten, die durch mechanische Hülfsmittel in einem hohen Grade mit einer Gasart geschwängert sind, kennt, gänzlich verschieden. Ich habe schon bey Anzeige der Ziegler'schen Mineralwässer (Bd 1. S. 227 in der Anmerkung) auf ähnliche Aeusserungen aufmerksam gemacht. Wäre die Kohlensäure auf trocknem Wege, durch Erhitzung von kohlensaurem Kalk bereitet, so würden sich die obigen Erscheinungen nach Winterl dadurch erklären lassen, daß die Kohlensäure in jenem Wasser, zum Theil wenigstens, in halbentgeistetem, oder des Säureprincips zum Theil beraubten Zustande sey, in welchem Zustande sie unter andern im Wasser weit auflöslicher ist. Aber auch in dem Fall, daß die Kohlensäure durch eine Säure aus dem Kalk ausgetrieben würde, und also im vollendetem Zustande hervorgienge, könnten im Verfahren bey der Vereinigung derselben mit dem Wasser, oder in andern Umständen Ursachen vorhanden seyn, welche sie zu entgeisten im Stande sind, wie nach Winterl's Wahrnehmungen, dieser Fall bisweilen in der Natur im Großen eintritt. In diesem entgeisteten Zustande aber ist die Kohlensäure unwirksam, und man muß nach Winterl die Güte eines Brunnen nicht bloß nach dem Volum der daraus entwickelten Kohlensäure bestimmen, sondern es kommt dabey noch darauf an, ob die Kohlensäure auch in vollendetem Zustande darin befindlich ist, welchen auszumitteln er sehr bestimmte und auffallende Kennzeichen angegeben hat. Es wäre sehr zu wünschen, daß geschickte Chemiker, welche Gelegenheit dazu haben, diesem interessanten Gegenstande ihre Aufmerksamkeit schenken möchten.

G.

12. Ueber die plötzliche Verwandlung der Wasserdämpfe in Eis.

Vom Justizrath und Professor Bugge.

Aus d. Dänischen [24]) übers. v. Apoth. Schmidt in Sonderburg.

In dem N. A. J. d. C. 1. Bd. 2. Hft. S. 221. findet sich ein Schreiben von Herrn Ziegler in Winterthur, die plötzliche Verwandlung des Wassers in Eis bey Ausdehnung zusammengedrückt gewesener Luft betreffend.

Dieses Phänomen ist sehr interessant, und hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die zusammengedrückte Luft und das Wasser selbst bey Oeffnung des Hahnes aus einem dichtern Zustand in einen minder dichten übergeht, wobey eine große Menge von Wärmestoff absorbirt wird.

Ob zwar man Herrn Zieglers Experiment in gewisser Hinsicht für neu ansehen kann, so ist doch das Factum selbst schon längst bekannt, und man hat viele ältere, und sehr im Großen angestellte Versuche, die es beweisen, daß Wasser bey zusammengedrückter Luft frieren, und dessen Dämpfe in Reif und Schnee verwandelt werden können.

An den ungarischen Bergwerken bey Schemnitz war ein sehr geschickter und scharfsinniger Mechanikus, Oberkunstmeister Joseph Carl Höll, der außer andern Maschinen zur Hebung des Wassers aus Bergwerken, welche man, z. B. die von Langsdorf (Hydraulik 20. Kap. S. 362 — 378), und von Eytelwein (Hydraulik 19. Kap. S. 362 — 364) beschriebene, noch mit Nutzen braucht, auch noch eine zu diesem Behuf erfunden hat, die das Wasser durch zusammengepreßte Luft, auf eben die Weise auftreibt, wie ein Herons Springbrunnen, und welchen man bey St. Poda (Beschreibung der bey dem Bergbau

24) Im Auszuge aus Nyt Bibliothek for Physik, Medicin og Oekonomie udgivet af C. G. Rafn. 1803 Bd. 7. Heft 3.

zu Schemnitz errichteten Maschine, Prag 1771 S. 57—61); bey Delius (Anleitung zu der Bergbaukunst, Wien 1773 S. 389.); bey Meister (Novi Comment. Gottin. Tom, IV. 1773 Pag. 169.) beschrieben findet.

Die Wirkung dieser Luftmaschine war von der Beschaffenheit, daß sie in einer Stunde 399 Eimer oder 698,35 französische Cubicfuß durch eine Höhe von 16 Lachter hob; sie wurde im Jahr 1753 gebaut, und im Jahr 1769 wieder niedergebrochen, vermuthlich weil man ihre Wirkung nicht so groß fand als man wünschte. Die hierher gehörige Merkwürdigkeit, welche sie bey Oeffnung der Höhne, um die zusammengedrückte Luft auszulassen zeigte, findet man in F. Huberti institutionum mathematicorum Opusculum IV. Hydrodynamica, Frankfurt 1758 S. 114., aufgezeichnet. Huberti berichtet: daß der Jesuit Christian Riger, Professor der Mathematik bey dem Theresianum in Wien ihm gemeldet habe, daß in den ungarischen Bergwerken eine Maschine zu Gewältigung des Wassers eingerichtet sey, deren Wirkung allein auf der Zusammendrückung der Luft beruhe, und die bey jedem Hub 21 Eimer oder 36,66 französische Cubicfuß Wasser [25]) fördere. Er berichtet ferner, daß auf der Stelle, wo die zusammengedrückte Luft ausgegossen wird, Eis, Hagel und Schnee, bloß von dem Stoß und Druck der Dämpfe und Luft hervorgebracht werde, ohne daß man dazu irgend etwas vorher dabey gebrachtes Eis nöthig habe.

12. Untersuchung eines Salzes auf der Reaumuria vermiculata.

Der Bürger Decandolle hatte auf den Blättern und Zweigen der genannten Pflanze ein Salz bemerkt, und veranlaßte den Bürger Fr. Cuvier, es zu untersuchen.

Dies Salz, auf der Pflanze durch eine Loupe betrachtet, erschien in Nadeln krystallisirt, die sich auf glühenden Kohlen wie Salpeter verhielten.

25) Ein österreichischer Eimer ist 2983 französische Cubiczoll, 1,727, oder auf das kürzeste 1¾ französische Cubicfuß.

Die filtrirte Auflösung derselben in destillirtem Wasser bewirkte mit Schwefelsäure kein Aufbrausen, wurde weder durch salzsauren Baryt, noch kleesaures Ammonium, aber durch salpetersaures Silber reichlich gefällt. Sie enthielten demnach keine kohlensauren oder schwefelsauren Salze, auch keins, in welchem Kalk die Basis wäre. Hingegen wurde durch die bemerkten Versuche die Gegenwart von Salzsäure und salpetersaurem Kali angezeigt. Der Rest der Auflösung wurde daher verdunstet, um durch die Form der Krystallen die Basis zu erkennen, an welche die Salzsäure gebunden war, wovon man glaubte, daß sie Natrum seyn würde. In der That schossen auch zweyerley Krystallen an, welche in Würfeln und Prismen bestanden, die sich wie Kochsalz und Salpeter verhielten. Der letztere war in wenigstens drey Mahl größerer Menge vorhanden. Obgleich man ihn schon in den Säften mehrerer Pflanzen gefunden hat, so kannte man doch noch keine, die ihn in so großer Menge enthielte, daß sie ihn ausschwitzen und sich ganz mit Krystallen desselben bedecken könnte. — Aus dem Bulletin des sciences Nro. 80. Brumaire XII. S. 151 — 152.

---

13. Vermischte Bemerkungen.

Von J. C. D. Bauhof zu Nawzie in Gallizien.

I. Ueber die Eigenthümlichkeit des Franzbranntweins.

Vielfältige Versuche und Erfahrungen haben mich immer mehr überzeugt, daß der sogenannte Franzbranntwein seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack bloß einem darin befindlichen kleinen Antheil wirklichen Essigäther, und etwas freyer Essigsäure zu verdanken habe, welche beyde sich theils während der Gährung, theils während der Destillation gebildet haben. Hierauf gründete ich folgende Bereitungsarten eines künstlichen Franzbranntweins, den selbst Kenner nicht vom natürlichen zu unterscheiden vermögen: a. Man reinige gewöhnlichen Fruchtbranntwein auf bekannte Art, durch Destillation über ausgeglühete Holzkohle und etwas concentrirte Schwefelsäure, und vermische mit jedem Pfunde

dieses von allen fremden Nachgeschmack befreyeten Spiritus ein bis zwey Drachmen Essigäther. Diese Mischung unterscheidet sich von dem wahren Franzbranntwein noch durch einen kleinen stechenden, brennenden Geschmack, welcher sich aber nach Verfluß eines halben Jahrs so gänzlich verliert, daß sie nun den vollkommen milden Geruch und Geschmack des wahren Franzbranntweins hat. b. Man destillire auf die vorige Art gereinigten Branntwein mit dem 8. Theil guten Weinessig. Das erhaltene Destillat wird nach einiger Zeit sich ganz wie Franzbranntwein verhalten [26]).

---

26) Der Vorschlag, den der Verfasser hier zur Verfertigung eines künstlichen Franzbranntweins thut ist nicht neu; man findet ihn schon in mehreren Schriften. Man erhält dadurch, besonders wenn das Product lange auf dem Lager liegt, ein Getränk, welches mit dem Franzbranntwein, vorzüglich im Geruch Aehnlichkeit hat, welches aber wirkliche Kenner doch leicht davon unterscheiden werden. Man darf nur in einem Glase etwas echten guten Franzbranntwein, in einem andern künstlichen an der Luft verdunsten lassen, so bleibt in dem erstern ein starker angenehmer Weingeruch zurück, das letztere aber riecht, wenn der gebrauchte Spiritus ganz rein war, gar nicht oder sehr wenig und nicht nach Wein. Um einen Franzbranntwein zu verfertigen, der dem echten ziemlich die Waage hält, muß man mehrere Hülfsmittel anwenden, und dabey mehr auf dem Wege der Natur gehen (manche wenden sehr unkunstmäßige Künsteleyen, z. B. die Vermittelung von Salzsäure, auch wohl zugleich von Braunstein oder Sudeleyen, welche vielleicht die Aufmerksamkeit der Polizey verdienten, an). Was nach des Verfassers Methode die Ausführung im Großen auch sehr erschwert, ist der Bedarf des vielen ausgeglüheten Kohlenpulvers; und so vortrefflich dieses Mittel besonders in Verbindung mit etwas Schwefelsäure auch ist, dem Getreydebranntwein den Fuselgeruch und Geschmack zu benehmen, so behält er doch in beyder Hinsicht immer noch etwas eigenthümliches, und ich möchte es nicht bestimmt behaupten, daß zwischen dem aus Getreyde und dem aus andern Substanzen, die keinen Stickstoff enthalten, dargestellten Spiritus gar kein Unterschied in der Mischung Statt finde, denn man hat hierüber noch keine genaue vergleichende Versuche angestellt. Ich kann dem Vf. auch nicht in seiner Meynung über die Mischung des Franzbranntweins beystimmen; er enthält sicher keinen Essigäther, wenn gleich der Geruch dieses mit dem Weingeruch Aehnlichkeit hat, und vielleicht durch mehrmahlige Destillation und andere zweckmäßige Mittel, welcher daraus dargestellt werden kann: sondern man muß ihn als ein eigenthümlich gemischtes (aber nicht durch Verbindung mehrerer Gemische entstandenes) Product ansehen. G.

II. Künstliche Bereitung des Aracs.

Eine Vermischung von gemeinem schwarzen Zuckersyrup mit verdünnter Schwefelsäure, nimt nach einigen Wochen den vollkommenen eigenen Geruch des Aracs an. Ich versuchte es und destillirte diese, lange Zeit an einem warmen Orte gestandene, Mischung mit gereinigtem Weingeist, und erhielt einen vortrefflichen Arac.

III. Krystallisation des sogenannten Algarotpulvers.

Ich weiß nicht, ob die Bemerkung schon gemacht ist, daß, wenn aus dem salzsauren oxydirten Spießglanz (Butyrum antimonii), durch Verdünnung mit Wasser das Spießglanzoxyd (Algarotpulver) niedergeschlagen wird, und man die Flüssigkeit über dem Bodensatz einige Wochen lang ruhig stehen läßt, sich das niedergefallene pulverige Oxyd, nach und nach in eine Menge kleiner spießiger Krystalle verwandelt [27]).

IV. Merkwürdige Erzeugung von Salpetersäure.

Die Wurzeln von Dancus carota (gelbe Mähren), wenn sie zerstampft und in Gährung gesetzt werden, geben während des Uebergangs aus der geistigen in die saure Gährung Anzeigen von Salpetersäure durch den auffallendsten Geruch derselben.

---

27) Man findet in Apotheken das Algarotpulver häufig in krystallinischer Gestalt, und es hat damit dieselbe Bewandtniß, wie unter ähnlichen Umständen mit dem Wißmuthweiß. Es ist auch wie dieses, kein reines Oxyd, sondern mit einem Theil Säure verbunden. G.

3. Nekrolog.

1.

Am 6. Februar 1804 starb zu Northumberland in Nordamerica

Joseph Priestley,

ein Mann, dessen Nahme gewiß von jedem gekannt ist, der sich für Chemie interessirt. Er hat sich um diese große und unverwelkliche Verdienste erworben, mehr jedoch durch die vielen Entdeckungen, die er als ein sehr fleißiger Experimentator in der Lehre von den Gasarten machte, und welche die Grundlage der pneumatischen Chemie wurden, als dadurch, daß er selbst diese Entdeckungen, die große Menge von, zum Theil auch jetzt noch isolirten Thatsachen und Beobachtungen, mit Genialität zu einem Ganzen verbunden hätte. Er erhob sich von ihnen nicht zu einer eigenen allgemeinern Ansicht, sondern blieb der ältern phlogistischen Chemie treu, und suchte seine Erfahrungen derselben anzupassen. Er bestritt daher auch bis an sein Ende die antiphlogistische Chemie, aber nicht so sehr bloß aus ihr selbst und aus einem das Ganze umfassenden Gesichtspunkt, als nach noch weit mehr bestrittenen Vorstellungen und einzelnen Beobachtungen, daher auch mit keinem Erfolg und zu nur sehr Weniger Ueberzeugung.

Er hat Materialien zu einer Biographie hinterlassen, welche im Druck erscheinen wird.

2.

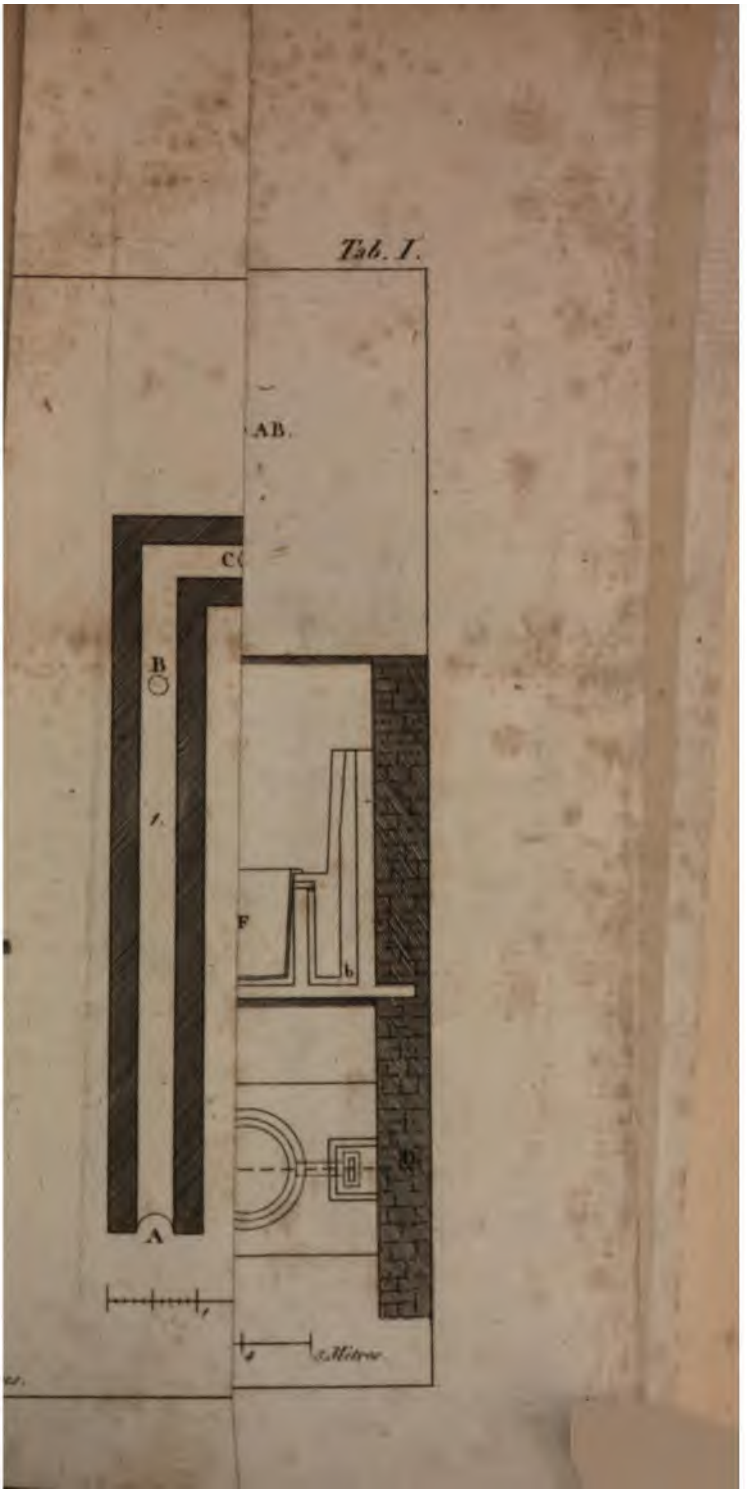
Justus Christian Wilhelm Fischer,

starb in Petersburg im März d. Jahres, in der Blüte seines Alters. Er hatte in frühern Jahren die Pharmacie erlernt und sich nachher unter Göttling in Jena, für welchen er stets dankbare Anhänglichkeit zeigte, noch mehr ausgebildet. Späterhin lebte er eine Zeitlang in Berlin, und widmete sich vorzüglich der Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe. Hier machte er die Bekanntschaft eines vermögenden Engländers, dem er Unterricht in der Chemie ertheilte, und der ihn nachher eine Reise machen ließ, auf welcher er sich mit dem Mineralienhandel beschäftigte. Er war mit einer sehr ansehnlichen Sammlung von Mineralien nach Petersburg gekommen, wo er, während er noch mit Anordnung derselben und Anfertigung eines Katalogs beschäftigt war, Anfälle von Schwermuth erlitt, in deren einem er sich das Leben zu nehmen suchte. Diese Zufälle wurden immer heftiger, bis bald der Tod ihnen ein Ziel setzte.

Er hat sich durch folgende Schriften bekannt gemacht:

Handbuch
der
pharmaceutischen Praxis oder Erklärung der in den Apotheken aufgenommenen chemischen Zubereitungen mit ganz vorzüglicher Rücksicht auf die neue preussische Pharmacopoe und nach physisch chemischen Grundsätzen entworfen
von
Justus Wilhelm Christian Fischer,
Chem. et Pharmac. Cult.
Herausgegeben und mit einer Vorrede begleitet
von
D. Siegmund Friedrich Hermbstädt.
Berlin 1804.
bey Heinrich August Rottmann.

Er war im Begriff eine neue verbesserte Auflage herauszugeben; unterdessen gab der Verleger während seiner Abwesenheit einen unveränderten Abdruck als eine neue Auflage heraus.


Tab. I.
AB.
C
B
F
b
D
A
Mètre

Tab. II.

Fig. 4.

Fig. 5.